28658.2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ЮБИЛЕЙНОГО МЕНДЕЛЕЕВСКОГО СЪЕЗДА

28658.2

I

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР МОСКВА ЛЕНИНГРАД

ТРУДЫ ЮБИЛЕЙНОГО МЕНДЕЛЕЕВСКОГО СЪЕЗДА

I

Цена 32 руб.
Переплет 2 р. 50 к.

28682
81/82

ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

TRAVAUX DU CONGRÈS JUBILAIRE MENDELÉEV

I

ÉDITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
MOSCOU 1936 LENINGRAD

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

54 (063)

ТРУДЫ ЮБИЛЕЙНОГО МЕНДЕЛЕЕВСКОГО СЪЕЗДА

I

28658.2

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1936 ЛЕНИНГРАД

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР

Июнь 1936 г.

Непременный секретарь академик *Н. Горбунов*

Редактор издания Б. Н. Меншуткин

Технический редактор М. И. Стеблин-Каменский
Ученый корректор Е. П. Раутман

Сдано в набор 19 октября 1935 г. — Подписано к печати 5 сентября 1936 г.

81/82

Пр. 1948

666 стр. + 16 вклеек

Формат бум. 72 × 110 см. — 46,5 печ. л. — 58351 зн. в п. л. — 60.75 уч.-авт. л. — Тираж 2200

Ленгорлит № 18999. — АНИ № 649. — Заказ № 2888

Типография Академии Наук СССР. Ленинград, В. О., 9 линия, 12

СОДЕРЖАНИЕ
TABLE DES MATIÈRES

Стр.
Page

От редакции 1

Приветственные речи, произнесенные на открытии Менделеевского съезда 3

Discours prononcés à la séance d'ouverture du Congrès Mendeléev 3

Доклады, сделанные на Менделеевском съезде в Ленинграде 19

Conférences faites au Congrès Mendeléev à Leningrad 19

1. Акад. А. А. Байков. Научное творчество Д. И. Менделеева 21
Akad. A. A. Baikov. Der wissenschaftliche schöpferische Geist D. I. Mendeleevs . 29

2. Проф. А. А. Иванов. Работы Д. И. Менделеева в области метрологии 39
Prof. A. A. Ivanov. Les travaux de D. Mendeléev dans le domaine de la métrologie 53

3. Акад. Д. С. Рождественский. Периодический закон на основе анализа спектров (с одной таблицею) 65
Akad. D. S. Rožděstvenskij. La loi périodique envisagée sur la base de l'analyse des spectres (avec une table) 87

4. F. Paneth. Chemische Elemente und Urmaterie; Mendeleevs Ansicht und der heutige Standpunkt 113
Ф. Панет. Химические элементы и первичная материя; взгляды Д. И. Менделеева и современная точка зрения 131

5. Ю. Б. Румер. Наглядные модели атомов и молекул в квантовой химии (с 3 фиг.) 149
J. B. Rumer. Anschauliche Atom- und Molekülmodelle in der Quantenchemie (mit 3 Fig.) 161

6. Lise Meitner. Atomkern und periodisches System der Elemente (mit 6 Fig.) . 173
Л. Мейтнер. Атомное ядро и периодическая система элементов (с 6 фиг.) . . 185

7. Wilhelm Biltz. Raumchemie der festen Stoffe (mit 13 Fig) 197
В. Бильц. Пространственная химия твердых тел (с 13 фиг.) 213

8. Проф. А. К. Болдырев. Атомные и ионные радиусы в кристаллах (с 17 фиг. и таблицею) 231
Prof. A. K. Boldyrev. Les rayons atomiques et ioniques dans les cristaux (avec 17 fig. et une table) 293

9. H. G. Grimm. Das periodische System der chemischen Verbindungen vom Typ A_mB_n (mit 1 Fig. und 9 Tabellen) 355
Г. Г. Гримм. Периодическая система химических соединений типа A_mB_n (с 1 фиг. и 9 таблицами) 369

10. Акад. А. Е. Ферсман. Периодический закон Менделеева в геохимии (с 1 фиг. и 1 табл.) 383
Akad. A. E. Fersman. La loi Périodique de Mendeleev et son application à la géochimie (avec 1 fig. et une table) 419

Стр.
Page

11. Проф. И. И. Черняев. Химизм внутренней сферы комплексных соединений (с 2 фиг.) 455
Prof. I. I. Černiaev. Le chimisme de la sphère intérieure des combinaisons complexes (avec 2 fig.) 461
12. Проф. А. А. Гринберг. Физическая химия комплексных соединений (с 2 фиг.) 467
Prof. A. A. Grünberg. Die physikalische Chemie der Komplexverbindungen (mit 2 Fig.) 479
13. Prof. P. Walden. Elektrolyte und Lösungsmittel (mit 3 Fig.) 493
Проф. П. И. Вальден. Электролиты и растворители (с 3 фиг.) 513
14. Акад. Н. С. Курнаков. Особые точки Д. И. Менделеева в учении о растворах и топология химической диаграммы (с 21 фиг.) 535
N. S. Kurnakov. Les points remarquables de D. I. Mendeléev dans la théorie des solutions et la topologie du diagramme chimique (avec 21 fig.) 557
15. Проф. Н. И. Степанов. Особые точки учения о растворах Д. И. Менделеева и метрика химической диаграммы (с 11 фиг.) 579
Prof. N. I. Stepanov. Les points remarquables de la théorie des solutions de Mendeléev et la métrique du diagramme chimique (avec 11 fig.) 599
16. Акад. Н. Д. Зелинский. Д. И. Менделеев и контактные явления 619
Akad. N. Zelinsky. D. I. Mendeléev et les phénomènes de contact 629
17. Проф. С. С. Наметкин. Труды Д. И. Менделеева в области изучения нефти и нефтяной промышленности 639
Prof. S. S. Nametkin. Die Werke D. I. Mendeleevs auf dem Gebiete der Erdölforschung und der Erdölindustrie 651
Заключительная речь академика А. Е. Ферсмана, произнесенная на закрытии юбилейного Менделеевского съезда 663
Discours final prononcé par l'académicien A. E. Fersman 665

Приложения:

1) Портрет Ивана Павловича Менделеева 113
2) „ Марии Дмитриевны Менделеевой 197
3) „ Дмитрия Ивановича Менделеева 1855 года 293
4) „ „ „ „ 1886 года 383
5) „ „ „ „ конца 1880-х годов 493
6) Химическая аудитория С.-Петербургского Университета 579

Suppléments:

1) Portrait d'Ivan Pavlovič Mendeleev 113
2) „ de Maria Dmitrievna Mendeleeva 197
3) „ de Dmitrij Ivanovič Mendeleev (1855) 293
4) „ „ „ „ (1886) 383
5) „ „ „ „ (1885—1889) 493
6) Salle de conférences chimiques de l'Université de St. Pétersbourg 579

ОТ РЕДАКЦИИ

Юбилейный Менделеевский съезд был созван в Ленинграде 10—13 сентября 1934 г. по постановлению Правительства Союза ССР в ознаменование 100-летия со дня рождения величайшего химика Д. И. Менделеева.

Съезд протекал с большой торжественностью и привлек внимание широких научных кругов как внутри Союза, так и за границей.

В съезде принимали участие 28 иностранных и 246 советских делегатов и 978 гостей.

В помещаемом во II томе отчете Мандатной комиссии точно указан состав присутствовавших.

После закрытия съезда в Ленинграде часть советских и иностранных делегатов выехала в Москву, где состоялись доклады некоторых иностранных участников съезда.

Помимо созыва Юбилейного Менделеевского съезда, 100-летняя годовщина со дня рождения Д. И. Менделеева Академией Наук СССР была отмечена организацией торжественного заседания в самый день рождения Д. И. Менделеева, 8 февраля 1934 г.

В настоящем сборнике печатаются не только те доклады, которые были заслушаны на самом съезде, но и сообщения, сделанные иностранными делегатами в Москве, речи, произнесенные на торжественном заседании 8 февраля 1934 г., а также доклады и статьи, присланные Оргкомитету по созыву съезда, не доложенные на съезде вследствие перегрузки программы. Все доклады напечатаны на том языке, на котором они были сделаны, затем в переводе на русский или иностранный язык. Каждый автор прокорректировал свой текст, как оригинальный, так и переводный

На юбилейном Менделеевском съезде выступали представители различных точек зрения и различных направлений, поэтому редакция ни в коей мере не может считать себя ответственной за содержание отдельных выступлений.

Les 10—13 septembre 1934 s'est tenu à Leningrad le Congrès Jubilaire Mendeléev, convoqué sur décision du Gouvernement de l'URSS à l'occasion du centenaire de la naissance du grand chimiste D. Mendeléev.

Le Congrès s'est déroulé avec beaucoup de solennité et a fixé l'attention des milieux scientifiques tant dans l'Union Soviétique qu'à l'étranger.

Ont pris part au Congrès 28 délégués étrangers et 246 délégués soviétiques, ainsi que 978 invités. Le compte rendu de la Commission des mandats publié ci-après (voir le II volume) renseigne exactement sur la composition de l'assemblée.

Après la clôture du Congrès à Leningrad, une partie des délégués soviétiques et étrangers s'est rendue à Moscou, où plusieurs congressistes étrangers ont présenté des rapports.

À part la convocation du Congrès Mendeléev, l'Académie des Sciences de l'URSS a marqué le centième anniversaire de la naissance de Mendeléev par l'organisation d'une séance solennelle le jour même de sa naissance, le 8 février 1934.

Le présent recueil renferme non seulement les rapports lus aux séances mêmes du Congrès, mais aussi les communications faites par les délégués étrangers à Moscou, ainsi que les discours prononcés à la séance solennelle du 8 février 1934 et les rapports et articles reçus par le Comité d'organisation, dont il n'a pas été fait lecture au Congrès faute de temps. Toutes les conférences sont reproduites comme elles ont été prononcées, puis traduites en russe ou en langue étrangère. Chaque auteur a corrigé le texte original et la traduction.

Etant donné que des points de vue et orientations divers ont trouvé leur expression dans les travaux du Congrès, la rédaction ne peut aucunement prendre sur elle la responsabilité pour le contenu des différentes communications.

LA RÉDACTION

ПРИВЕТСТВЕННЫЕ РЕЧИ, ПРОИЗНЕСЕННЫЕ НА ОТКРЫТИИ ЮБИЛЕЙНОГО МЕНДЕЛЕЕВСКОГО СЪЕЗДА

DISCOURS DE BIENVENUE PRONONCÉS À L'OUVERTURE DU CONGRÈS MENDELÉEV

ДОКЛАДЫ,
СДЕЛАННЫЕ НА МЕНДЕЛЕЕВСКОМ СЪЕЗДЕ В ЛЕНИНГРАДЕ

CONFÉRENCES FAITES AUX SÉANCES DU CONGRÈS MENDELÉEV À LENINGRAD

Акад. А. А. Байков

НАУЧНОЕ ТВОРЧЕСТВО Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Научное творчество Д. И. Менделеева проявилось, главным образом, в его трудах по физике и химии и в той области этих наук, которая называется физической химией. В области физики работы Д. И. Менделеева, главным образом, относятся к учению о физических состояниях вещества и к вопросам метрологии. В области физической химии его работы преимущественно и почти исключительно касаются вопроса о растворах.

В виду того, что в программе настоящего съезда отдельно поставлены доклады по работам Менделеева в области метрологии и по теории растворов, о них я говорить не буду, а остановлюсь на его работах по физике и по химии.

Всем хорошо известны те крупные заслуги, которые имеет Д. И. Менделеев в учении о физических состояниях вещества. Он первый еще в 1860 г., за 10 лет до Эндрюса, на основании своих экспериментальных работ над капиллярным поднятием и над расширением жидкостей выше температуры кипения („Частичное сцепление некоторых жидких органических соединений", 1860 г. и „О расширении жидкостей от нагревания выше температуры кипения", 1861 г.) установил понятие о температуре абсолютного кипения жидкостей, которое, в сущности говоря, является основой учения о непрерывности жидкого и газообразного состояния.

Необходимо указать, что он сделал свой смелый и замечательный вывод потому, что, не ограничиваясь изучением какого-нибудь одного свойства жидкостей и изменения его от температуры, сопоставил изменения многих свойств (капиллярное поднятие, скрытая теплота испарения, расширение от нагревания), и оказалось, что все эти свойства изменяются таким образом, что жидкость приближается к газу, а именно сцепление уменьшается и делается равным нулю; скрытая теплота, точно так же уменьшаясь, приближается к нулю. Коэффициент расширения от нагревания возрастает, делается равным газовому коэффициенту и даже превосходит его.

В результате всех этих изменений при критической температуре, т. е. при температуре абсолютного кипения, различие между жидкостью и паром утрачивается.

Несколько позже, в 1870 г., когда появились работы Эндрюса, он развивает свои взгляды дальше и приходит к выводу о возможности и неизбежности превращения постоянных газов в жидкости. Насколько эта идея была глубоко усвоена Менделеевым, можно видеть из того, что в первом томе первого издания „Основ химии" 1869 г. он в главе, посвященной атомистическому учению, в связи с вопросом о существовании на луне атмосферы, говорит следующее:

„Возможность сгущения азота и кислорода, находящихся в воздухе, в жидкость при низкой степени холода не подлежит сомнению, и такое сгущение могло бы произойти как в верхних слоях атмосферы, так и около поверхности самой луны, которая должна иметь сравнительно невысокую температуру".

Как известно, в очень скором времени, в 1877 г., почти одновременно Кальетэ и Пиктэ впервые получили постоянные газы в жидком состоянии. Как ни велики эти открытия и как ни значительны заслуги Менделеева в физической области, но в сравнении с работами Д. И. Менделеева в химии они бледнеют и стушевываются. Только в области химии гений Менделеева проявился во всей своей полноте и во всем своем значении. Всеми давно уже признано единогласно, что величайшей заслугой Менделеева является открытие периодического закона и создание естественной системы элементов — периодической системы. Такой взгляд, конечно, является правильным, но он не дает ясного представления о полноте той заслуги, которая принадлежит Менделееву в области химии.

Если поставить вопрос, чем занимался Менделеев, то на него надо ответить: он занимался всей химией. Что явилось результатом его работ в области химии? Результатом его работ явилась вся химия в целом, как наука, объединенная общей теорией и согласованная во всех своих частях. Можно сказать, что химия как наука стала существовать только после Менделеева, до Менделеева были отдельные разрозненные химические знания. Было известно очень много — очень важных и очень интересных фактов, но не было химии, как единой науки, в которой ее многообразное и разнообразное содержание было бы объединено и связано в стройную цельную систему. Вот эту-то задачу и выполнил Менделеев, и эта задача получила свое воплощение в том замечательном труде его, который известен всему миру, который создал бессмертие его имени и который называется „Основы химии".

„Основы химии" представляют собою систематическое изложение всей химии, и периодический закон является только средством для того, чтобы разобраться в том бесконечном разнообразии отдельных фактов и явлений, из которых слагается химическая наука, и привести их в стройную органически цельную систему.

Что действительно это именно так, можно видеть из того, что в своих тогда же опубликованных работах Менделеев сам указал то, как

и для чего он открыл периодический закон и то, каким образом он построил химическую науку, изложив ее в виде учебника, названного им „Основы химии".

В своей первой статье „Соотношение свойств с атомным весом элементов", 1869 г., Менделеев пишет:

„Предприняв составление руководства к химии, названного «Основы химии», я должен был остановиться на какой-нибудь системе простых тел, чтобы в распределении их не руководствоваться случайными, как бы инстинктивными побуждениями, а каким-либо определенным точным началом. Выше мы видели почти полное отсутствие численных отношений в составлении системы простых тел, а всякая система, основанная на точно наблюденных числах, конечно, будет уже в том отношении заслуживать предпочтения перед другими системами, не имеющими числовых опор, что в ней останется мало места произволу".

„Числовые данные, относящиеся до простых тел, в настоящее время ограничены... Такие свойства, как например оптические и даже электрические или магнитные, конечно, не могут послужить опорой для системы потому, что одно и то же тело может представлять в этом отношении различия громадные, смотря по тому состоянию, в котором оно находится. Достаточно припомнить в этом отношении графит и алмаз, обыкновенный и красный фосфор, кислород и озон... А между тем, всякий из нас понимает, что при всех переменах в свойствах простых тел, в свободном их состоянии, нечто остается постоянным, и при переходе элемента в соединение это нечто материальное и составляет характеристику соединений, заключающих данный элемент. В этом отношении поныне известно только одно числовое данное—это именно атомный вес, свойственный элементу... Вот по этой-то причине я и старался обосновать систему на величине атомных весов элементов". Как видно из этой выдержки, Менделеев главной целью считал создание химии как науки, и для того, чтобы это дело разрешить наилучшим образом, он должен был найти классификацию элементов, основанную не на каких-нибудь произвольных, случайных и не существенных признаках, а на основании таких свойств, которые теснейшим образом связаны с природою самого вещества; т. е. другими словами, периодический закон, который был открыт и разработан в это время Менделеевым, явился вспомогательным средством для того, чтобы создать химию как науку.

Насколько были глубоки и серьезны задачи, которые преследовал Д. И. Менделеев, создавая свои „Основы химии", видно из его собственных слов, которые помещены на последних страницах первого издания „Основ химии" и относятся к 1871 г.

„Химия, как и всякая наука, есть в одно время и средство и цель. Она есть средство для достижения тех или других практических, в общем смысле этого слова, стремлений... Роль ее при этом служебная, она есть средство для достижения блага. К этому уже почтенному призванию при-

соединяется, однако, другое: в химии, как и в каждой выработанной науке, есть ряд стремлений высших, не ограничивающихся временными и частными целями (хотя и приводящих к ним и нисколько им не противоречащих), и знакомство с нею в этом отношении, воодушевляющее ее приверженцев и деятелей, выражается прежде всего в известном миросозерцании на предмет ее исследования. Это миросозерцание составляется не только из одного знания главных данных, не только из совокупности общепринятых, более точных выводов, но и из ряда гипотез, объясняющих или выражающих еще не точно известные отношения и явления... Одно собирание фактов, даже и очень обширное, одно накопление их, даже и бескорыстное, даже и знание общепринятых начал, не дадут еще метода овладения наукой, и они не дают еще ни ручательства за дальнейший успех, ни даже права на имя науки в высшем смысле этого слова. Здание науки требует не только материала, но и плана... Научное миросозерцание и составляет план и гармонию научного здания... Без материалов план есть или воздушный замок или только возможность. Материал без плана есть или груда, сложенная, может быть, так далеко от места стройки, что перевозить ее не будет стоить труда, или опять одна только возможность, вся суть в совокупности материала с планом и выполнением..."

„Наука слагается не только из установившихся законов, отвлечений и обобщений..., но также из гипотетических построений, допускающих проверку путем опыта и наблюдений... Знакомство с этой областью знания в изложении науки достигается двумя способами: одни предпочитают положить в основу всего изложения с самого начала те гипотезы, которые они считают вполне вероятными... Такой способ изложения закрывает целые области явлений, не угадываемых принятой гипотезой... Этим путем вырабатываются ученики, адепты, а не самостоятельные свободные деятели. Этот способ передачи научного миросозерцания, мне кажется, мало надежен,... а потому я держался другого приема, состоящего в изложении частностей, на основании уже прочно установившихся понятий. Таковы, например, в химии понятия о частице,[1] о замещениях, об атомных весах, об элементах и т. п. Развитие же тех понятий, которые определяют миросозерцание науки, при этом излагается по поводу тех или других частностей. Этим объясняется план моего изложения. Кончаю его с желанием, чтобы химическое миросозерцание, какое я старался передать читателям, побудило их к дальнейшему изучению науки, стало развиваться в них и посредством их, по мере более полного знакомства не только с тем немногим, что было изложено мною, но и тем многим, что им предстоит еще освоить, чтобы сделаться обладателями нашей науки и участниками ее дальнейших успехов". Руководствуясь таким взглядом на науку и на способы ее изложения, Менделеев, создавая

[1] Д. И. Менделеев всегда словом частица называл молекулу; в значении молекулы „частица" применяется всюду в дальнейшем. Всякая часть вещества, не являющаяся молекулою, обозначается выражением частичка (напр. α-частичка). *Ред.*

„Основы химии“, прежде всего имел в виду самую химию и на периодический закон, который уже тогда подтвердил себя блестящим образом в открытии галлия, смотрел как на один из способов наилучшего объединения и согласования различных частей химической науки. Насколько он осторожно относился к периодическому закону, можно видеть из того, что в первых двух изданиях „Основ химии“ (1869—71 г. и 1872—73 г.) он даже не помещает отдельной главы о периодическом законе, и только в третьем издании 1877 г. появляется глава XXVII, озаглавленная „Сходство элементов и их система (изоморфизм, формы соединений, периодический закон, удельные объемы)“; а только в пятом издании и следующих этот вопрос появляется уже в своем полном изложении в виде отдельной главы, которая озаглавлена „Сходство элементов и периодический закон“.

Это отношение Менделеева к периодическому закону лучше всего можно увидеть из его собственных слов, напечатанных в третьем издании „Основ химии “1877 г. Вот что он говорит: „Общий строй науки в том виде, как я его понимаю и стараюсь изложить, заключает в себе задатки еще большего далекого и существенного развития. Вся прелесть и все особенности юности видны в химии. Ее поле деятельности ясно определилось, знают уже как и куда итти, идут без страха и с уверенностью в успехе, а между тем верная дорога еще неизвестна, еще недостает общего связующего начала, дающего силу, свойственную зрелости. Знания, относящиеся к количественной стороне химических превращений, далеко опередили изучение качественных отношений. Связь этих двух сторон, по моему мнению, составит нить, долженствующую вывести химиков из лабиринта современного уже значительного, но отчасти одностороннего запаса данных. Такая связь лежит в основе той системы элементов, которой подчинено все мое изложение. Когда в 1869 г. я предлагал ее в первом издании этого сочинения, у меня еще не было полной уверенности в общей применимости основных начал, выраженных словами: свойства атомов и частиц зависят, прежде всего, от их массы. Теперь эта уверенность родилась. В 1871 г., исходя из основных положений системы, я указал некоторые новые следствия (изменения атомных весов урана, индия, церитических элементов)... Последующие исследования подтвердили это следствие...“

„Указанный мною закон дал возможность предугадать свойства еще неизвестных элементов, и это следствие нашло оправдание в открытии, сделанном Лекок-де-Буабодраном, металла галлия, который оказался обладающим всеми свойствами, заранее указанными мною для неизвестного еще элемента, сходного с алюминием.“

„Убедившись в правдивости основного начала, я провожу его в этом издании строже, чем было в двух предшествующих, но все же я понимаю, что истинный путь дальнейшего развития нашей науки еще не найден, что скоро в ней должно ждать больших изменений“.

Для того, чтобы надлежащим образом оценить, что такое представляют собой „Основы химии“ в целом, надо указать, что при жизни Д. И. Менделеева было выпущено 8 изданий „Основ химии“: первое издание в 1869—1871 г., второе — в 1872—1873 г., третье в 1877 г., четвертое в 1881—1882 г., пятое в 1889 г., шестое в 1895 г., седьмое в 1902 г. и восьмое в 1906 г., причем при этих изданиях „Основы химии“ все время подвергались пересмотру, дополнениям, исправлениям. И в связи с этим за время с 1869 г. до 1906 г. „Основы химии“ претерпели большую и сложную эволюцию.

Эта эволюция определилась, с одной стороны, внутренними причинами, а с другой стороны, причинами внешними. Внутренние причины определялись тем, что сам творец „Основ химии“ Д. И. Менделеев по мере того, как он все более и более занимался этими вопросами и углублялся в них все больше и больше, все более и более совершенствовал те основные понятия и те основные идеи, которыми определялось его миросозерцание. Внешними причинами являлись те обстоятельства, что за период времени свыше 35 лет химия, как экспериментальная наука, необычайно разрослась, обогатилась не только множеством новых, ранее неизвестных фактов, но и целыми отдельными областями знаний, о которых раньше или совершенно не думали, или же занимались ими в самой малой мере.

Если внутренние причины заставляли каждое новое издание все более и более совершенствоваться, то внешние причины оказывали этому существенное препятствие, так как если во время создания „Основ химии“ Менделеев должен был обработать громаднейший фактический научный материал, то к концу его жизни этот материал настолько разросся, что даже самому гениальному уму уже было не под силу овладеть этими материалами. Поэтому, если рассматривать „Основы химии“ как продукт творчества человеческого гения, то в наиболее совершенной форме нужно признать одно из первых изданий. И, как мне кажется, в этом отношении наиболее замечательным является 3-е издание. В дальнейших изданиях заметно, что громадный новый фактический материал, который постепенно вводился в „Основы химии“, уже не сливается в одно целое с предшествующими материалами, а является как бы механически прибавленной частью, и чем дальше, тем больше чувствуется такая неоднородность этой замечательной книги.

Вот поэтому, чтобы судить о том, что сделал Д. И. Менделеев в области химии (считая, что он создал современную химию на основе периодического закона), то наиболее ясно заслуги Менделеева выявляются при просмотре 3-го издания „Основ химии“. Эволюция „Основ химии“ сказалась даже и во внешности этой книги. Первые четыре издания были выпущены в виде книжек небольшего формата, хотя и очень объемистых, содержащих свыше 1000 страниц. Изложение шло в виде непрерывного потока, в котором более существенные и основные части печатались крупным шрифтом, а части второстепенные и касающиеся подробностей печатались

мелким шрифтом. Так было в первых четырех изданиях, и при таком изложении не теряется единство содержания по мере того, как читатель проходит все новые и новые главы „Основ химии". Начиная с 5-го издания, мы имеем другое: книга выпускается значительно большего формата, и существенные и основные части излагаются в виде непрерывного повествования, а все подробности и детали помещаются в виде примечаний, причем в последнем издании (в восьмом), эти примечания выносятся в конец всей книги и составляют как бы приложение, как бы вторую часть „Основ химии".

Обращаясь теперь к рассмотрению „Основ химии" в том виде, какими они появились в третьем издании, надо указать на те основные моменты, которыми эта книга отличается от других подобных же сочинений и которые придают ей такое совершенно исключительное значение. Все изложение „Основ химии" освещается тремя главными идеями, которые являются стержнем построения всей книги.

Первая идея заключается в том, что химия есть отдел естествознания, тесно связанный с другими отделами естествознания, она не может быть понимаема изолированно, без указания тех связей, которые так или иначе соединяют ее с другими областями естествознания. Поэтому в изложении химии отводится большое место всякого рода естественным природным материалам, которые имеют наибольшее отношение к химическим вопросам. Таковы, например, главы, посвященные воде, воздуху, топливу и т. п. материалам. В этих главах дается настолько полный и подробный материал, касающийся естественных вод, начиная от дождевой и кончая морской и сильно минерализованной водой; воздуха и всех его многообразных составных частей, в связи с тем значением, которое эти составные части имеют в природе; дерева, каменного угля, торфа и других горючих, что в то время можно было довольствоваться представленными данными в „Основах химии" по всем этим специальным вопросам и не искать их в каких-либо других изданиях. И самое изложение было настолько последовательным, логическим и связным, что главы, посвященные предметам самим по себе, быть может, сухим и мало интересным, тем не менее читались с захватывающим интересом.

Здесь также надо отметить, что Менделеев не отделял теоретическую науку от техники и поэтому на ряду с изложением самых глубоких и абстрактных теорий и понятий, он входил в подробное и очень тщательно составленное изложение разнообразных технических вопросов, имеющих практическое значение. Таковы, например, вопросы топлива и его применения, вопросы горения и сжигания и т. п.

Вторая идея, которая проходит красной нитью через все изложение „Основ химии", это идея унитарной теории, находящейся в тесной связи с понятием о частице, которое легло в основу учения о строении вещества. В отличие от дуалистов, которые пытались рассматривать сложные тела, как состоящие из двух как бы противоположных начал (дуалистическая теория

Берцелиуса), унитарная теория рассматривает сложное вещество как нечто единое, в котором все атомы находятся между собой в связи и которое в зависимости от условий может давать самые разнообразные превращения.

Наконец третья идея — это периодический закон Менделеева, который позволил установить тесную органическую связь между всеми элементами, которые еще немного ранее того являлись совершенно независимыми один от другого и между собой ничем не связанными.

Руководствуясь этими основными идеями, самое изложение велось таким образом, чтобы выяснить основные стороны вопроса во всей их широте, но не догматически, а на основании опытного и точно установленного материала, чтобы дать возможность читателю критически отнестись к предмету. Благодаря такому методу построения книги, Менделеев мог вложить в нее громадный опытный материал и, можно сказать, представить в ней всю химию своего времени. Несмотря на такое обилие материала, эта книга не явилась справочником, не явилась скучным и сухим перечнем отдельных фактов, но представила собой увлекательную, захватывающую книгу, от которой трудно оторваться.

Таким образом, резюмируя все вышеизложенное, мы можем сказать, что „Основы химии“ и периодический закон представляют собой нечто единое. Если „Основы химии“ можно рассматривать как иллюстрацию периодического закона, то и периодический закон можно считать как бы приложением к „Основам химии“.

„Основы химии“ и периодический закон неотделимы один от другого, и правильное понимание периодического закона без „Основ химии“ является совершенно невозможным. Можно сказать с уверенностью, что „Основы химии“ определили собой то построение нашей науки, которое сохранилось до сих пор и которое сохранится еще на продолжительное время. В „Основах химии“, поскольку они являются воплощением периодического закона, мы имеем одно из величайших созданий человеческого гения, которое никогда не утратит своего значения.

Akademiker A. A. Baikov

DER WISSENSCHAFTLICHE SCHÖPFERISCHE GEIST D. I. MENDELEEVS

Der wissenschaftliche schöpferische Geist D. I. Mendeleevs zeigte sich hauptsächlich in seinen Werken über Physik und Chemie und auf demjenigen Gebiete dieser Wissenschaften, welches als physikalische Chemie bezeichnet wird. Die Arbeiten Mendeleevs auf dem Gebiete der Physik beziehen sich hauptsächlich auf die Lehre über die physikalischen Aggregatzustände der Materie und auf metrologische Fragen. Seine Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie berühren vorwiegend und fast ausschliesslich das Problem der Lösungen.

Da im Programm des gegenwärtigen Kongresses die Arbeiten Mendeleevs auf den Gebieten der Metrologie und der Lösungsprobleme in einzelnen Vorträgen behandelt werden, will ich nicht weiter darüber sprechen, sondern mich auf seine Arbeiten in der Physik und in der Chemie beschränken.

Die bedeutenden Verdienste, die Mendeleev in der Lehre über die physikalischen Aggregatzustände der Materie zustehen, sind allgemein bekannt. 10 Jahre vor Andrews, schon im Jahre 1860, hat er zuerst auf Grund seiner experimentellen Arbeiten über Kapillarerhebung und über Ausdehnung von Flüssigkeiten bei Temperaturen höher als der Siedepunkt („Teilweise Kohäsion einiger flüssiger organischer Verbindungen", 1860 und „Über die Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmen bei Temperaturen höher als der Siedepunkt", 1861) den Begriff über die absolute Siedetemperatur von Flüssigkeiten festgestellt, welche im wesentlichen die Grundlage der Lehre über die Kontinuierlichkeit des flüssigen und gasförmigen Zustandes bildet.

Es sei darauf hingewiesen, dass er sich bei seiner kühnen und glänzenden Schlussfolgerung dadurch leiten liess, dass er sich nicht mit dem Studium irgend einer einzelnen Eigenschaft der Flüssigkeiten und mit der Veränderung dieser Eigenschaft in Abhängigkeit von der Temperatur begnügte, sondern die Veränderungen vieler Eigenschaften (Kapillarerhebung, latente Verdampfungswärme, Wärmeausdehnung) einander gegenüberstellte; und es erwies sich hierbei, dass alle diese Eigenschaften sich derart veränderten, dass die Flüssigkeit dem Gase nahekommt, indem die Kohäsion allmählich abnimmt und gleich Null wird; ebenso nimmt auch die latente Wärme ab und nähert sich dem Nullwert. Der Ausdehnungskoeffizient dagegen nimmt beim Erwärmen zu, wird dem des Gases gleich und übertrifft ihn sogar.

Als Folge dieser Veränderungen bei der kritischen Temperatur, d. h. bei der absoluten Siedetemperatur, ergibt sich, dass der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf so gut wie aufgehoben wird.

Etwas später, im J. 1870, als die Arbeiten Andrews erschienen, entwickelt er seine Ansichten weiter und kommt hierbei zu dem Schluss, dass eine Verflüssigung der beständigen Gase möglich, ja unvermeidlich ist. Wie tief Mendeleev von dieser Idee durchdrungen war, ist daraus zu ersehen, dass er im ersten Bande der ersten Auflage (1869) der „Grundlagen der Chemie" in dem Kapitel, welches der atomistischen Lehre gewidmet ist, im Zusammenhang mit der Frage über das Vorhandensein einer Atmosphäre auf dem Monde, folgendes ausführt:

„Die Möglichkeit einer Kondensation von Luftstickstoff und -sauerstoff zu einer Flüssigkeit bei tiefem Kältegrade unterliegt keinem Zweifel, und eine solche Kondensation könnte sowohl in den oberen Schichten der Atmosphäre als auch an der Oberfläche des Mondes selbst, dessen Temperatur ja verhältnismässig niedrig ist, vor sich gehen".

Sehr bald darauf (im J. 1877) gelang es bekanntlich Cailletet und Pictet fast gleichzeitig beständige Gase in flüssigem Zustande zum ersten Mal zu erhalten.

Wie gross auch diese Entdeckungen, wie bedeutend auch die Verdienste Mendeleevs auf dem Gebiete der Physik sein mögen, im Vergleich zu den Arbeiten D. I. Mendeleevs auf dem Gebiete der Chemie verblassen sie und büssen an Bedeutung ein. Nur auf dem Gebiete der Chemie kommt sein Genius im vollen Umfange und in seiner ganzen Bedeutung zur Geltung. Es ist schon längst von allen anerkannt worden, dass das grösste Verdienst Mendeleevs in der Entdeckung des periodischen Gesetzes und in dem Aufbau eines natürlichen Systems der Elemente — des periodischen Systems — besteht. Diese Ansicht ist natürlich richtig, sie gibt jedoch keine klare Vorstellung von der Grösse des Verdienstes, das Mendeleev auf dem Gebiete der Chemie gebührt.

Stellt man sich die Frage: womit beschäftigte sich Mendeleev, so ist darauf zu antworten: er beschäftigte sich mit der gesamten Chemie. Welches ist das Ergebnis seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie? Das Ergebnis seiner Arbeiten ist die Chemie in ihrem vollen Umfange als Wissenschaft, die in allen ihren Teilen durch eine allgemeine Theorie vereint und in Übereinstimmung gebracht ist. Man kann sagen, dass die Chemie als Wissenschaft erst nach Mendeleev zu existieren begann; bis Mendeleev bestanden nur bruchstückige, unzusammenhängende chemische Kenntnisse. Bekannt war sehr Vieles, bekannt waren sehr wichtige und sehr interessante Tatsachen, es gab aber keine Chemie als einheitliche Wissenschaft, in der ihr vielfältiger und verschiedenartiger Inhalt in ein geordnetes, einheitliches System vereinigt gewesen wäre. Dieses war eben die Aufgabe, die Mendeleev erfüllt hat, und diese Aufgabe fand ihre Verwirklichung in jenem hervorragenden Werke, das in der ganzen Welt bekannt und seinen Namen unsterblich macht; dieses Werk heisst „Grundlagen der Chemie".

Die „Grundlagen der Chemie" enthalten eine systematische Darlegung der gesamten Chemie, und das periodische Gesetz ist nur ein Mittel dazu, um sich in der unendlichen Mannigfaltigkeit der einzelnen Tatsachen und Erscheinungen, aus denen sich die chemische Wissenschaft zusammensetzt, zurechtzufinden und sie in ein geordnetes Ganzes, in ein organisch einheitliches System zu bringen.

Dass dem wirklich so ist, geht daraus hervor, dass Mendeleev in seinen damals veröffentlichten Arbeiten selbst darauf hinwies, wie und wozu er das periodische Gesetz entdeckt, und auf welche Weise er die chemische Wissenschaft aufgebaut, in dem er sie in Form eines Lehrbuches, „Grundlagen der Chemie" benannt, darlegte.

In seiner ersten Abhandlung über die „Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente" (1869) schreibt Mendeleev:

„Als ich an die Verfassung des Leitfadens für Chemie, «Grundlagen der Chemie» benannt, herantrat, musste ich mich für irgend ein System der einfachen Körper entschliessen, um mich in ihrer Anordnung nicht von etwaigen zufälligen, gleichsam instinktiven Anregungen leiten zu lassen, sondern von einem bestimmten genauen Prinzip. In den obigen Ausführungen sahen wir ein fast völliges Fehlen von Zahlenverhältnissen in der Aufstellung eines Systems einfacher Körper; ein System aber, das auf genau beobachteten Zahlenwerten beruht, wird natürlich schon deshalb den Vorzug vor anderen Systemen haben, welche über keine Zahlenbelege verfügen, weil in ihm jegliche Willkür so gut wie ausgeschlossen ist".

„Nun verfügen wir aber gegenwärtig nur über eine beschränkte Anzahl von Zahlenwerten, die sich auf einfache Körper beziehen... Solche Eigenschaften, wie z. B. optische und selbst elektrische oder magnetische, können natürlich nicht als Stütze für ein System dienen, da ein und derselbe Körper in dieser Beziehung sehr beträchtliche Unterschiede — je nach dem Zustande, in welchem er sich befindet, — aufweisen kann. Es genügt in dieser Beziehung Graphit und Diamant, gewöhnlichen und roten Phosphor, Sauerstoff und Ozon anzuführen... Ein jeder von uns begreift jedoch, dass bei allen Veränderungen, die die einfachen Körper in ihren Eigenschaften im freien Zustande erfahren, ein gewisses Etwas unverändert bleibt; beim Übergange irgend eines Elementes in eine Verbindung bestimmt nun dieses materielle Etwas den Charakter derjenigen Verbindungen, die das betreffende Element enthalten. In dieser Beziehung ist uns heute nur eine Zahlengrösse bekannt — nämlich das dem Element eigene Atomgewicht..."

„Aus diesem Grunde eben bemühte ich mich auch, das System auf der Grösse der Atomgewichte der Elemente aufzubauen". Wie aus diesem Auszuge hervorgeht, hat Mendeleev es als sein Hauptziel angesehen, die Chemie als Wissenschaft zu gestalten, und um diese Aufgabe auf die beste Weise zu lösen, musste er eine Klassifikation der Elemente ausfindig machen, welche nicht auf irgend welchen willkürlichen zufälligen und unwesentlichen Kennzeichen beruhten, sondern auf solchen Eigenschaften, welche auf das

Engste mit der Natur des Stoffes selbst verbunden sind; mit andern Worten — das periodische Gesetz, welches Mendeleev zu jener Zeit entdeckte und entwickelte, war dasjenige Hilfsmittel, welches die Chemie als Wissenschaft aufbauen sollte.

Wie tief und ernst die Aufgaben waren, die Mendeleev bei der Zusammenstellung seiner „Grundlagen der Chemie" verfolgte, ist aus seinen eigenen Worten zu ersehen, die auf den letzten Seiten der ersten Auflage der „Grundlagen der Chemie" angeführt sind, und die in das Jahr 1871 fallen:

„Die Chemie ist, wie jede andere Wissenschaft, Mittel und Zweck zugleich. Sie ist Mittel zur Erlangung gewisser praktischer, im allgemeinen Sinne des Wortes, Bestrebungen... Sie spielt hierbei eine untergeordnete Rolle, sie ist Mittel zur Erlangung von Gütern. Zu diesem an und für sich schon ehrenwerten Berufe kommt jedoch noch etwas anderes hinzu: ebenso wie in einer jeden anderen ausgearbeiteten Wissenschaft gibt es auch in der Chemie eine Reihe höherer Bestrebungen, die sich nicht auf zeitliche und private Ziele beschränken (wenn sie auch zu denselben führen und ihnen durchaus nicht widersprechen), und die Bekanntschaft mit ihr, die ihre Adepten und Arbeiter mit Begeisterung erfüllt, äussert sich vor allem in einer gewissen Weltanschauung inbezug auf ihr Untersuchungsobjekt. Diese Weltanschauung setzt sich nicht allein aus dem Beherrschen des wichtigsten Tatsachenmaterials, nicht nur aus der Gesamtheit allgemein gültiger, strengerer Schlussfolgerungen zusammen, sondern auch aus einer Reihe von Hypothesen, welche noch nicht völlig bekannte Beziehungen und Erscheinungen erklären oder ausdrücken... Weder ein Ansammeln von Tatsachen, wie zahlreich sie auch sein mögen, noch eine Anhäufung derselben, mag sie utilitaristischen Zwecken auch noch so fern sein, noch endlich die Kenntnis allgemein gültiger Prinzipien macht immer noch keine Methode aus, die zur Beherrschung der Wissenschaft führt, und gibt keine Garantie für den weiteren Erfolg, selbst nicht das Recht auf den Namen Wissenschaft im höheren Sinne des Wortes. Das Gebäude der Wissenschaft erfordert nicht nur Material, sondern auch einen Plan... Die wissenschaftliche Weltanschauung vereinigt in sich zugleich den Plan und die Harmonie des wissenschaftlichen Gebäudes... Ohne Material ist der Plan entweder ein Luftschloss oder nur eine Eventualität. Material ohne Plan ist entweder eine formlose Masse, welche vielleicht so weit vom Bauplatz aufgestapelt ist, dass es nicht der Mühe wert erscheint, sie dorthin überzuführen, oder aber wieder nur eine Eventualität. Der Kern der Sache liegt eben in der Vereinigung des Materials mit dem Plan und der Ausführung desselben".

„Die Wissenschaft setzt sicht nich nur aus feststehenden Gesetzen, Abstraktionen und Verallgemeinerungen zusammen,... sondern auch aus hypothetischen Aufstellungen, die einer Prüfung durch Experiment und Beobachtung zugängig sind... Die Darlegung dieses Wissenszweiges lässt sich methodologisch auf zwei Wegen erreichen: die einen ziehen es vor, der Darlegung von Anfang an diejenigen Hypothesen zu Grunde zu legen, welche

sie für höchst wahrscheinlich halten... Durch eine solche Art der Darlegung bleiben ganze Gebiete von Erscheinungen verschlossen, welche von der angenommenen Hypothese nicht aufgedeckt werden... Auf diese Weise werden Schüler, Adepten herangebildet, nicht aber freie, selbstständige Arbeiter auf dem Gebiete der Wissenschaft. Eine solche Art der Wiedergabe der wissenschaftlichen Weltanschauung scheint mir wenig zuverlässig zu sein... deshalb griff ich zu einem anderen Mittel, welches in der Darlegung von Einzelheiten auf Grund schon fest eingewurzelter Begriffe besteht. Zu diesen gehören z. B. in der Chemie die Begriffe über Moleküle, Substitutionen, Atomgewichte, Elemente u. dgl. Die Entwicklung derjenigen Begriffe jedoch, welche die Weltanschauung der Wissenschaft bestimmen, wird im Zusammenhang mit den entsprechenden Einzelheiten dargelegt. Hierdurch erklärt sich auch der Plan meiner Darlegung. Ich schliesse mit dem Wunsche, dass die chemische Weltanschauung, welche ich den Lesern zu übermitteln bemüht war, sie zu einem weiteren Studium der Wissenschaft anregen und dieselbe sich in ihnen und durch sie entwickeln möge, nachdem sie sich nicht nur mit dem Wenigen vertraut gemacht haben, was von mir dargelegt wurde, sondern auch mit dem Vielen, was sie sich noch werden aneignen müssen, um sie zu Beherrschern unserer Wissenschaft und zu Teilhabern an ihren ferneren Erfolgen zu machen". Indem er sich durch solche Anschauungen über die Wissenschaft und die Art ihrer Auslegung leiten liess, hatte Mendeleev, als er die „Grundlagen der Chemie" verfasste, vor allem die Chemie selbst im Auge und im periodischen Gesetze, welches sich damals schon auf das glänzendste durch die Entdeckung des Galliums bestätigte, sah er eine Methode, durch die man am besten die verschiedenen Gebiete der chemischen Wissenschaft vereinigen und in Einklang bringen könnte. Wie vorsichtig er sich zu dem periodischen Gesetz verhielt, kann man daraus ersehen, dass er in den beiden ersten Auflagen der „Grundlagen der Chemie" (1869—1871 und 1872—1873) dem periodischen Gesetz kein einzelnes Kapitel widmet; erst in der dritten Auflage (1877) erscheint Kapitel XXVII, welches die Überschrift „Aehnlichkeit der Elemente und ihr System (Isomorphismus, Verbindungsformen, periodisches Gesetz, spezifische Volumina)" trägt, und erst in der fünften Auflage und in den folgenden erscheint dieses schon in seiner vollen Darlegung und als einzelnes Kapitel, welches „Aehnlichkeit der Elemente und periodisches Gesetz" überschrieben ist.

Dieses Verhalten Mendeleevs zum periodischen Gesetz kann man am besten aus seinen eigenen Worten ersehen, welche in der dritten Auflage der „Grundlagen der Chemie" (1877) angeführt sind.

Die betreffende Stelle lautet folgendermassen: „Der allgemeine Aufbau der Wissenschaft, wie ich ihn auffasse und darzulegen bemüht bin, enthält in sich Anfänge einer noch ferneren und wesentlicheren Entwicklung. Der volle Reiz der Jugend, alle ihre Eigenarten kommen in der Chemie zum Vorschein. Ihr Wirkungsfeld liegt klar vor uns, man ist sich bereits im Klaren, wie und wohin man zu gehen hat; furchtlos und überzeugt vom Erfolge

schreitet man weiter, und doch ist der richtige Weg noch nicht bekannt, es fehlt noch an einem alles miteinander verbindenden Prinzip, das die Kraft verleiht, die der Reife eigen ist. Die Kenntnisse, die sich auf die quantitative Seite der chemischen Umwandlungen beziehen, haben die Erforschung der qualitativen Beziehungen weit überholt. Aus der Vereinigung dieser beiden Seiten muss sich meines Erachtens der Weg ergeben, der die Chemiker aus dem Labyrinth des gegenwärtig bereits bedeutenden, teilweise jedoch einseitigen Tatsachenmaterials herausführen wird. Eine solche Vereinigung liegt nun dem System der Elemente zugrunde, dem der ganze Inhalt meiner Ausführungen unterworfen ist. Als ich dasselbe i. J. 1869 in der ersten Auflage dieses Werkes vorbrachte, war ich noch nicht völlig von der allgemeinen Gültigkeit der Grundprinzipien überzeugt, die in den Worten liegen: die Eigenschaften der Atome und der Moleküle hängen in erster Linie von ihrer Masse ab. Jetzt ist die Gewissheit da. Im Jahre 1871 wies ich, ausgehend von den Grundsätzen des Systems, auf einige neue Schlussfolgerungen hin (Veränderung der Atomgewichte von Uran, Indium, ceritischen Elementen)... Die darauffolgenden Untersuchungen bestätigten diese Schlussfolgerungen..."

„Durch das von mir aufgestellte Gesetz war es möglich, die Eigenschaften von noch unbekannten Elementen vorauszusagen, und diese Schlussfolgerung fand ihre Bestätigung in dem von Lecoq de Boisbaudran entdeckten Metall Gallium, welches, wie sich herausstellte, sämtliche Eigenschaften besass, die ich vorher für ein noch unbekanntes, dem Aluminium ähnliches, Element angegeben hatte".

„Nachdem ich mich von der Richtigkeit des Grundprinzips überzeugt habe, führe ich es in vorliegender Auflage strenger durch, als dies in den beiden vorhergehenden der Fall war; trotzdem ist es mir klar, dass der wahre Weg der weiteren Entwicklung unserer Wissenschaft noch nicht gefunden ist, dass in Bälde noch grosse Veränderungen in ihr zu erwarten sind".

Um in gebührender Weise schätzen zu können, was die „Grundlagen der Chemie" als Ganzes bedeuten, muss darauf hingewiesen werden, dass zu Lebzeiten Mendeleevs 8 Auflagen der „Grundlagen der Chemie" herausgegeben wurden: die erste Auflage in den Jahren 1869—1871, die zweite 1872—1873, die dritte 1877, die vierte 1881—1882, die fünfte 1889, die sechste 1895, die siebente 1902 und die achte 1906; bei allen diesen Auflagen wurden die „Grundlagen der Chemie" die ganze Zeit einer nochmaligen Durchsicht, Ergänzung und Berichtigung unterworfen. Und im Zusammenhang damit machten die „Grundlagen der Chemie" in den Jahren 1869—1906 eine grosse und komplizierte Evolution durch.

Diese Evolution wurde einerseits durch innere, andrerseits durch äussere Gründe bestimmt. Die inneren Gründe waren dadurch bedingt, dass der Schöpfer der „Grundlagen der Chemie", D. I. Mendeleev selbst, je mehr er sich mit diesen Fragen beschäftigte, sich je mehr und mehr in dieselben vertiefte, zugleich auch immer mehr diejenigen Grundbegriffe und Grund-

ideen vervollkommnete, die seine Weltanschauung bestimmten. Als innere Gründe fielen die Umstände ins Gewicht, dass die Chemie als experimentelle Wissenschaft sich in einem Zeitraume von mehr als 35 Jahren ungewöhnlich stark entwickelte, und sich nicht nur durch eine Fülle von neuen, früher unbekannten Tatsachen bereichert hatte, sondern auch durch ganze Wissenszweige, an die man früher entweder überhaupt nicht gedacht, oder mit denen man sich nur im geringsten Masse beschäftigt hatte.

Wenn innere Gründe es verlangten, dass jede neue Auflage immer vollkommener erschien, so stellten die äussere Gründe diesem wesentliche Hindernisse in den Weg; denn wenn Mendeleev während der Verfassung der „Grundlagen der Chemie" ein gewaltiges wissenschaftliches Tatsachenmaterial bearbeiten musste, so war am Ende seines Lebens dieses Material derart angewachsen, dass es selbst dem genialsten Geist nicht möglich war dieses Material zu bewältigen. Betrachtet man daher die „Grundlagen der Chemie" als Schöpfung menschlichen Genies, so muss als vollkommenste eine der ersten Auflagen angesehen werden. Und mir scheint, als ob die dritte Auflage in dieser Hinsicht die vollendetste ist. In den weiteren Auflagen bemerkt man, dass das ungeheure neue Tatsachenmaterial, welches allmählich in die „Grundlagen der Chemie" eingeführt wurde, schon nicht mehr mit dem früheren Material zu einem Ganzen verschmilzt, sondern gleichsam mechanisch hinzugefügt zu sein scheint, und bei jeder weiteren Auflage macht sich die Inhomogenität dieses merkwürdigen Buches immer mehr fühlbar.

Um daher beurteilen zu können, was D. I. Mendeleev auf dem Gebiete der Chemie geleistet hat (wenn man in Betracht zieht, dass er auf Grund des periodischen Gesetzes die moderne Chemie geschaffen), so kommen die Verdienste Mendeleevs am klarsten beim Durchlesen der dritten Auflage der „Grundlagen der Chemie" zum Vorschein. Die Evolution der „Grundlagen der Chemie" drückte sogar dem Äusseren dieses Buches ihren Stempel auf. Die ersten vier Auflagen erschienen in Form von Büchern kleinen Formats, die allerdings mit ihren mehr als 1000 Seiten sehr umfangreich waren. Die Darlegung floss in einem ununterbrochenen Strome, in dem die wesentlicheren Teile fett, die nebensächlichen und auf Einzelheiten sich beziehenden Teile aber klein gedruckt waren. So war es in den ersten vier Auflagen; bei einer solchen Darlegung geht, wenn der Leser sich immer mehr und mehr in die „Grundlagen der Chemie" vertieft, die Einheit des Inhalts nicht verloren. Von der fünften Auflage ändert sich das Bild: das Buch erscheint in einem beträchtlich grösseren Format, die Hauptteile werden in Form eines ununterbrochenen Berichtes dargelegt, die Einzelheiten und Details degegen als Anmerkungen, wobei dieselben in der letzten Auflage, der achten, an das Ende des Buches versetzt sind und gleichsam einen Anhang, einen zweiten Teil der „Grundlagen der Chemie" bilden.

Betrachten wir nun die dritte Auflage der „Grundlagen der Chemie", so muss man auf die Hauptmomente hinweisen, durch welche sich dieses

Buch von anderen ähnlichen Inhalts unterscheidet und die ihm eine ganz besondere Bedeutung verleihen. Die ganze Darlegung der „Grundlagen der Chemie" ist von drei Hauptgedanken getragen.

Der erste Gedanke besteht darin, dass die Chemie ein Gebiet der Naturwissenschaft ist, welches mit den anderen Gebieten der Naturwissenschaft aufs engste verknüpft ist; sie ist isoliert, ohne jeglichen Zusammenhang mit den anderen Gebieten der Naturwissenschaft, nicht denkbar. Daher wird bei der Darlegung der Chemie ein grosser Platz natürlichen Stoffen jeglicher Art, welche in nächster Beziehung zu den chemischen Fragen stehen, eingeräumt. Dieses ist z. B. bei den Abschnitten der Fall, die dem Wasser, der Luft, den Heizstoffen und anderen gewidmet sind. Diese Abschnitte enthalten ein derartig vollständiges und ausführliches Material über natürliche Gewässer, angefangen vom Regen und schliessend mit dem Meer und starkmineralhaltigem Wasser; über die Luft und alle ihre verschiedenen Bestandteile im Zusammenhang mit der Bedeutung, welche diesen Bestandteilen in der Natur zukommt, über das Holz, die Steinkohle, den Torf und andere Brennstoffe, — dass man sich zu jener Zeit in allen diesen speziellen Fragen mit den in den „Grundlagen der Chemie" angeführten Angaben begnügen konnte, und dieselben nicht in irgend welchen anderen Werken zu suchen brauchte. Dabei war die Darlegung mit einer derartig logischen Konsequenz und Einheitlichkeit durchgeführt, dass Abschnitte, welche ein an sich vielleicht trockenes und wenig interessantes Material behandeln, sich trotzdem mit fesselndem Interesse lesen lassen.

Es bedarf hier noch Erwähnung, dass Mendeleev die theoretische Wissenschaft nicht von der Technik trennte, und er daher neben der Behandlung tiefster und abstraktester Theorien und Begriffe zugleich auf eine ausführliche und sehr sorgfältig zusammengestellte Behandlung der verschiedenartigsten technischen Fragen, welche einen praktischen Wert besitzen, einging. Hierher gehören z. B. Probleme der Brennstoffmaterialien und ihrer Anwendungen, der Verbrennungsfragen u. dgl.

Der zweite Gedanke, welcher sich wie ein roter Faden durch die ganzen „Grundlagen der Chemie" zieht, ist die Idee der Unitätstheorie, welche mit dem Begriff des Moleküls, der als Grundlage für die Lehre über den Bau der Materie diente, aufs engste verknüpft ist. Im Gegensatz zu den Dualisten, welche die zusammengesetzten Körper als aus zwei entgegengesetzten Prinzipien auffassten (dualistische Theorie von Berzelius), betrachtet die Unitätstheorie den zusammengesetzten Körper als etwas Einheitliches, in dem alle Atome miteinander in Verbindung stehen, und das — je nach den Verhältnissen — die allerverschiedensten Umwandlungen zu liefern vermag.

Der dritte Gedanke endlich ist das periodische Gesetz von Mendeleev, durch welches ein organisch enger Zusammenhang zwischen allen Elementen festgestellt werden konnte, welche noch kurz vorher vollständig unabhängig voneinander und durch nichts miteinander verbunden zu sein schienen.

Geleitet von diesen Grundideen wurde der Stoff derartig behandelt, dass die Hauptmomente des Problems zwar in ihrem ganzen Umfange klargelegt wurden, nicht aber dogmatisch, sondern an Hand eines experimentell genau festgestellten Materials, damit es so dem Leser ermöglicht wäre, sich zum behandelten Gegenstand kritisch zu verhalten. Durch einen solchen Aufbau des Buches gelang es Mendeleev, ein ungeheures Versuchsmaterial aufzunehmen und sozusagen die ganze Chemie seiner Zeit in demselben darzustellen. Trotz des reichhaltigen Materials war dieses Werk jedoch kein Handbuch und kein fades und trockenes Aufzählen von einzelnen Tatsachen, sondern es stellte ein fesselndes Buch dar, von dem man sich schwer losreissen konnte.

Wenn wir nun obiges kurz zusammenfassen, so können wir sagen, dass die „Grundlagen der Chemie" und das periodische Gesetz etwas Einheitliches darstellen. Sind die „Grundlagen der Chemie" als Illustration des periodischen Gesetzes aufzufassen, so muss andrerseits das periodische Gesetz gleichsam als Anhang zu den „Grundlagen der Chemie" betrachtet werden.

Die „Grundlagen der Chemie" und das periodische Gesetz sind nicht voneinander zu trennen, und die richtige Auffassung des periodischen Gesetzes ist ohne „Grundlagen der Chemie" absolut undenkbar. Man kann mit Sicherheit sagen, dass die „Grundlagen der Chemie" den Aufbau unserer Wissenschaft bestimmt haben, der sich noch bis auf den heutigen Tag erhalten hat und noch eine lange Zeit hindurch vorhalten wird. Insofern die „Grundlagen der Chemie" die Verkörperung des periodischen Gesetzes darstellen, besitzen wir in diesem Werke eine der grössten Schöpfungen des menschlichen Genius, die niemals ihre Bedeutung verlieren wird.

А. А. Иванов

РАБОТЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА В ОБЛАСТИ МЕТРОЛОГИИ

В нынешнем 1934 г. исполнилось 100 лет со дня рождения Д. И. Менделеева. На Менделеевском съезде, созванном в этот юбилейный год, вполне естественно первое заседание посвятить обзору деятельности Д. И. Менделеева в различных областях.

Я, как представитель Научно-исследовательского института метрологии и стандартизации, основанного Д. И. Менделеевым в 1892 г. под названием Главной палаты мер и весов, счел своим долгом охарактеризовать работы Д. И. Менделеева в области метрологии, выдвинувшие его в разряд наиболее выдающихся метрологов всего мира. Мой доклад является докладом общего характера: я ограничиваюсь главнейшими этапами метрологической работы Д. И. Менделеева, привожу важнейшие достигнутые им результаты в области метрологии и нигде не вдаюсь в специальные подробности и математические выкладки.

Если химик производит точные взвешивания, необходимые для проводимых им опытов, если геодезист измеряет длины на поверхности земли и исследует употребляемые для этих измерений приборы, если другой какой-нибудь специалист определяет плотность тех или других веществ, причем такое определение является лишь подсобной задачей для основного его исследования, и т. п., то ни одного из таких специалистов мы еще не называем метрологом.

Так точно и Д. И. Менделеева в период его научной деятельности до 1892 г., т. е. до основания им Главной палаты мер и весов, никто не называл метрологом, несмотря на то, что во многих его научных исследованиях выявлялся метрологический подход к разрешению ставившихся им вопросов.

Но последний период своей деятельности — с 1892 г. до самой смерти, т. е. до 1907 г., — Д. И. Менделеев посвятил широкому развитию метрологических работ, разрешению метрологических задач, имеющих самостоятельное значение, а не являющихся задачами подсобного характера, вопросам, касающимся установления единиц измерения, материального воспроизведения этих единиц, т. е. создания эталонов, и разработки точных методов измерения с целью достижения наивысшей, так называемой метрологической, точности; а самые первые годы этого последнего периода Д. И. Мен-

делеев отдал созданию необходимого для таких метрологических работ первоклассного метрологического учреждения — Главной палаты мер и весов. И работами этого последнего периода Д. И. Менделеев стяжал себе славу одного из первых метрологов всего мира.

Крупнейшей метрологической работой Д. И. Менделеева является проведенная им в 1893—1898 гг. при участии многих его сотрудников работа по возобновлению прототипов русских мер длины и массы. В самой тесной связи с этой работой стоят его печатные труды „Ход работ по возобновлению прототипов или образцовых мер длины и веса“ (Врем. Гл. пал. мер и весов, ч. 2, стр. 157—185, 1895 г.), „О приемах точных или метрологических взвешиваний“ (Врем. Гл. пал. мер и весов, ч. 3, стр. 3—84, 1894 г.) и „Опытное исследование колебания весов и возобновление прототипа, или основной образцовой русской меры массы в 1893—1898 гг.“ (посмертный труд, вышедший отдельным изданием в 1931 г.). Эти труды Д. И. Менделеева являются классическими трудами по метрологии, обстоятельное знакомство с которыми обязательно для всякого, кто ставит своею целью изучение этой дисциплины.

Труд „О приемах точных или метрологических взвешиваний“ основан на большом опытном материале, собранном при работах на весах, и в нем Д. И. Менделеев ограничивается лишь практической стороной предмета, не прибегая к теоретическому рассмотрению равновесия и колебания весов и самых взвешиваний. В виду того, что многие стороны практики наиболее точных взвешиваний весьма значительно были двинуты вперед работами Международного бюро мер и весов, он в своем труде отчасти пользовался и тем, что было сделано в этом Бюро, но при этом стремился всемерно содействовать еще дальнейшим успехам точных взвешиваний, будучи твердо уверенным в возможности этого; достигнутые Д. И. Менделеевым выводы вполне подтвердили эту его уверенность, и они во многих частностях отличаются от практики, которая была принята в Международном бюро мер и весов.

Задачи наиболее точных, так называемых метрологических взвешиваний сводятся преимущественно к решению двух вопросов: 1) как из наблюдаемых по шкале элонгаций нагруженного коромысла весов судить о положении его равновесия и 2) как расположить систему взвешиваний грузов A и B, чтобы узнать уравнение взвешивания, иначе говоря, разность веса этих двух грузов.

Для получения наиболее точных результатов необходимо возможно полное удаление всех причин, могущих изменять положение равновесия весов при определенной нагрузке, среди которых на первое место Д. И. Менделеев ставит прямое влияние наблюдателя и источников света и теплоты. В том, что он поставил этот вопрос с полной определенностью, заключается его большая заслуга. Д. И. Менделеев считал весьма полезным окружать коромысло весов массивною сплошною рамою, служащею для равномерного распределения теплоты по всей длине коромысла. В рассма-

триваемом труде Д. И. Менделеев считал, что при малых размерах коромысла, чем опять-таки обеспечивается наибольшая точность, убыль этих размахов, или так называемый декремент, можно считать величиной постоянной, заключающейся для точных весов в пределах от 1.10 до 1.01. Зная декремент, можно определять положение равновесия уже из отсчета двух элонгаций. Более точные результаты получаются при наблюдении трех элонгаций и более. Однако Д. И. Менделеев не рекомендует брать более четырех — пяти элонгаций, с целью сокращения промежутка времени, в течение которого производятся взвешивания, так как он впервые обратил внимание на одно явление, которое вводит в результат наблюдения некоторую ошибку и которое упускалось из виду прежними исследователями. Это явление состоит в том, что равновесие весов, если отвлечься от случайных ошибок, во время колебаний все время претерпевает довольно правильные изменения, иначе говоря, — равновесие весов при данной нагрузке чашек есть некоторая функция времени, которую Д. И. Менделеев назвал „состоянием" весов. Очевидно, для определения состояния весов необходимо знать их равновесие для нескольких моментов. Опыт показал Д. И. Менделееву, что для промежутка времени, в который можно произвести пять последовательных взвешиваний, перемены в равновесии или уравнение „состояния" можно выразить с достаточной степенью точности параболою второго порядка. Определив состояние весов, очевидно, можно учесть влияние изменений равновесия с временем на результаты взвешиваний.

Для определения разности веса грузов A и B необходимо произвести не менее трех взвешиваний: AB (груз A на левой чашке, груз B на правой), BA (наоборот — груз B на левой чашке, груз A на правой) и еще одно взвешивание с добавлением или к B или к A небольшого грузика от 0.2 до 0.5 мг для определения так называемой чувствительности весов, или цены одного деления шкалы. Но при этом мы не составим себе представления о „состоянии весов". Чтобы учесть влияние состояния весов, — что для метрологических взвешиваний совершенно необходимо, — следует произвести более трех взвешиваний, определенным образом установив чередование взвешиваний характера AB и BA, иначе говоря, установив определенную, как говорят, „систему" взвешиваний. Такого рода „системы", состоящие из 5, 10, 11, 14 и 20 взвешиваний, Д. И. Менделеев и устанавливает в рассматриваемом труде. При такого рода системах случайные погрешности отсчетов и систематические погрешности, зависящие от перемены „состояния" весов, в весьма значительной степени уничтожаются, и надежность вывода сильно увеличивается.

Пользуясь установленными приемами, Д. И. Менделеев с уверенностью определяет разность в весе двух грузов с точностью до 0.001 мг при нагрузке в 1 кг, что следует признать одним из крупнейших метрологических его достижений.

Второй труд Д. И. Менделеева „Опытное исследование колебания весов", представляющий первую главу его вышеупомянутого посмертного

труда с более пространным заглавием, должен служить настольной книгою для всякого метролога.

В этом труде Д. И. Менделеев отчасти повторяет те результаты, которые им даны в труде „О приемах точных или метрологических взвешиваний", отчасти приходит к ряду новых интересных и весьма важных выводов.

В первых своих исследованиях Д. И. Менделеев исходил из предположения о постоянстве декремента, т. е. отношения двух следующих друг за другом размахов. Но так как он уже тогда заметил, что это предположение не вполне справедливо, то он в своей новой работе „Опытное исследование колебания весов" и поставил целью более углубленное изучение декремента. Опять был собран из наблюдений по взвешиваниям в течение 1897—1898 гг. обширный материал, и на этот раз Д. И. Менделеев с полной очевидностью вывел, что времена одного размаха и декременты не остаются постоянными при колебании весов в данных условиях, а уменьшаются вместе с уменьшением размахов. При этом убыль времен размаха с уменьшением размаха совершается всегда во много раз быстрее, чем можно ждать по общеизвестной формуле, служащей для приведения к бесконечно-малым размахам в зависимости от дуги отклонения. Так, например, когда по формуле для отношения времени мы должны были бы получить 1.0000006, в действительности это отношение оказалось равным 1.046. Это обстоятельство не обращало на себя внимания прежних исследователей в области колебания весов или маятников, и выявление его принадлежит всецело Д. И. Менделееву.

Что касается декремента, то на основании новых многочисленных наблюдений Д. И. Менделеев выразил его двухчленной формулой, в которой первый член есть величина постоянная, а второй пропорционален размаху, причем коэффициент пропорциональности равен нескольким единицам четвертого десятичного знака и меняется в небольших пределах в зависимости от различия в весах и в условиях взвешивания.

Изучая влияние газообразной среды на колебания весов, Д. И. Менделеев приходит к выводам, что когда выкачиванием уменьшается в 6—12 раз плотность воздуха, в котором происходят колебания весов, то время одного размаха, при определенной величине размаха, изменяется очень мало, но декремент явно уменьшается. Далее колебания весов в атмосфере водорода при обыкновенном давлении совершаются не так, как в воздухе при разрежении его до той же плотности, так что изменение внутреннего трения среды производит заметное влияние. Целый ряд важных для метрологии вопросов ставит и рассматривает Д. И. Менделеев в этом своем классическом труде, как то: влияние на колебание весов веса, давящего на призмы, изменения чувствительности, величины и формы площадей чашек, объема взвешиваемых предметов и т. п. Но особенное внимание при изучении колебания весов он обращает на разрешение вопросов, связанных с трением и влиянием на это явление материалов подушки весов

и призмы. Были произведены многочисленные наблюдения над колебанием весов на разных подушках под средним ножом коромысла, сделанных из закаленной стали, агата, мягкой стали, латуни, меди, рога и твердого каучука. Эти наблюдения привели Д. И. Менделеева к заключению, что чувствительность весов и время одного размаха уменьшаются, а декремент возрастает при замене твердых подушек все более мягкими.

Исходя из наблюдений над влиянием на колебания весов материала, из которого сделаны подушки и ножи, Д. И. Менделеев пришел к заключению о возможности дать точный способ для определения некоторых свойств твердых тел, если будет устроен специальный прибор для колебания при сменных ножах и подушках, а это могло, по мнению Д. И. Менделеева, оказать особые услуги не только для скорого и точного определения твердости, но и в практике при сравнении разных дерев, стекол, глазурей, металлов, их сплавов и т. п., так как времена колебаний и их декременты можно наблюдать легко и очень скоро. Им даже был сконструирован такой новый измерительный прибор, но, к сожалению, наблюдения с этим прибором не были произведены, и прибор не был внедрен в практику. А через 25 лет после того, именно в 1923 г., следовательно уже после смерти Д. И. Менделеева, английским инженером Гербертом был сконструирован подобный же прибор и на тех же началах, какие были даны Д. И. Менделеевым.

Изучая колебания весов, Д. И. Менделеев подмечал такие факты, которые он считал важными для суждения относительно будущего проектируемого им опытного исследования над колебанием маятников с целью абсолютного определения ускорения силы тяжести. Но об этих исследованиях речь будет дальше.

А теперь перейдем к третьему, беспримерному в летописях метрологии, труду Д. И. Менделеева по возобновлению русских мер длины и массы, выполненному им и его сотрудниками в весьма короткий срок — с 1893 до 1898 г.

Как только Д. И. Менделеев был призван возглавлять новое метрологическое учреждение — Главную палату мер и весов, — он первою своей задачей поставил возобновление прототипов, или основных русских мер.

Настоятельная необходимость начать работы по возобновлению прототипов, кроме большого научного значения, диктовалась между прочим тем, что без этого нельзя было и ставить весьма важный в практическом отношении вопрос об единстве мер в нашей стране, так как всякие мероприятия, касающиеся упорядочения весоизмерительного дела в торговле и промышленности, находившегося до Д. И. Менделеева в довольно хаотическом состоянии, и организация контроля над поверкой применяемых в практике мер и измерительных приборов по своему существу должны прямо зависеть от неизменности прототипов, что нельзя было сказать о существовавших в то время прототипах — платиновой сажени и платиновом фунте.

В первую очередь Д. И. Менделеев предложил при этом возобновлении принять за единицу массы (веса) попрежнему фунт, а за единицу длины — аршин, так что новая единица длины равнялась одной трети прежней единицы — сажени. Это предложение было принято царским правительством, и в этом заключается большая заслуга Д. И. Менделеева, так как новая единица длины представляла значительные удобства во многих отношениях по сравнению со старой.

В работе по возобновлению прототипов надо отличать две стороны: 1) установление основных эталонов мер длины и массы и материальное воспроизведение как этих основных эталонов, так и еще нескольких образцов, которые могли бы служить для контроля и для применения в дальнейших работах при точных сличениях, и 2) многочисленные сравнения вновь изготовленных образцов русских мер между собою, со старыми мерами и с эталонами, хранящимися в заграничных метрологических учреждениях.

При изготовлении нового основного образца — фунта — решено было принять за норму платиновый фунт 1835 г., так что этот последний должен был войти в систему сравнений.

Основной эталон новой единицы длины — аршина, равного 28 дюймам, было решено изготовить, исходя из длины английского ярда, содержащего 36 дюймов. Этим определялась необходимость сравнения русских эталонов с английскими. Кроме того, в систему сравнений входило сравнение русских мер с метрическими, с целью определения точных соотношений между теми и другими мерами, тем более что в это время Главная палата мер и весов имела в своем распоряжении эталон метра № 28 и эталон килограмма № 12. Новые образцы мер длины и массы (по три образца единицы длины — аршина и единицы массы — фунта) были изготовлены в Лондоне из сплава платины (90%) с иридием (10%). Образцы единицы длины, представляющие собою штриховые или нарезные меры, были изготовлены в виде стержней, имеющих в поперечном разрезе форму буквы X.

Кроме того, по идее Д. И. Менделеева был изготовлен еще один эталон, именно полусажень, на которой были непосредственно отмечены штрихами длины метра, ярда, аршина и полусажени с мелкими подразделениями метра, аршина и фута. В этом опять заключается весьма большая заслуга Д. И. Менделеева, так как он обогатил нашу страну единственным в мире весьма ценным в метрологическом смысле сокровищем, на котором реально воспроизведены сравнительные размеры трех наиболее разработанных систем: русской, английской и французской (метрической).

Конечно, нет никакой надобности подробно излагать весь ход работ по возобновлению прототипов. Следует лишь указать, что для некоторых сличений пришлось командировать сотрудников Главной палаты мер и весов в Лондон и Париж.

В самой Палате для вывода веса прототипа русского фунта, его копий и всех подразделений фунта и килограмма было произведено 80 серий наблюдений, записанных на 1000 листах и охватывающих около 20 000 отдельных наблюдений. Не менее грандиозна была работа по сличениям, необходимым для вывода длины прототипа русского аршина и его копий и подразделений.

И эта работа, весьма трудная и сложная, благодаря неустанной энергии и трудоспособности Д. И. Менделеева была выполнена в течение всего шести лет, в то время как в Англии после пожара парламента в 1834 г. и гибели хранившихся там прототипов английских мер длины и массы возобновление их длилось свыше 20 лет, а в Международном бюро мер и весов в Севре при установлении международных эталонов метрических мер работа длилась с 1872 по 1889 год.

Чтобы закончить с работою по возобновлению прототипов русских мер, укажем, что новый эталон аршина при 16°.667 С оказался равным 28 дюймам — 3.7 μ, и новый эталон фунта оказался равным 409.512408 г, всего лишь на 0.000072 г тяжелее старого эталона фунта.

Все результаты, полученные при возобновлении прототипов русских мер, отличаются весьма большой точностью, не уступающей точности лучших современных сличений.

Я уже сказал, что при возобновлении прототипов русских мер длины и массы Д. И. Менделеев сравнил эталоны русских мер с эталонами метрических мер, причем получилось:

1 аршин = 0.711200 м и *1 фунт = 409.512408 г.*

Установлением точного соотношения между русскими и метрическими мерами Д. И. Менделеев подготовил введение в нашей стране метрической реформы, ярым сторонником которой он был.

Еще в 1868 г. на Первом съезде русских естествоиспытателей и врачей он выступил с настойчивым предложением пропагандировать метрическую систему везде, где это только окажется возможным.

Закончив возобновление прототипов русских мер, Д. И. Менделеев приложил все старания к тому, чтобы продвинуть также вопрос о введении у нас метрической системы. И действительно он достиг того, что в то самое положение от 4 июня 1899 г., которым были узаконены основные для нашей страны прототипы аршина и фунта, была внесена статья, дозволяющая применять наравне с русскими мерами факультативно также международные метр и килограмм, их подразделения, а равно и другие метрические меры в торговых и иных сделках, контрактах, сметах, подрядах и т. п.

Таким образом половину дела Д. И. Менделеев сделал; проведение же обязательной метрической реформы в царской России встречало непреодолимые препятствия, и только уже после смерти Д. И. Менделеева, лишь после Октябрьской революции советским правительством был издан декрет

от 14 сентября 1918 г., которым провозглашалось как обязательное — „введение международной метрической десятичной системы мер и весов".

Выше было указано, что необходимость возобновления прототипов отчасти вызывалась требованиями упорядочить поверочное дело в нашей стране, установив единство мер и измерений. И действительно, дело поверки мер и весов, применяемых в торговле, промышленности и вообще во всякого рода сношениях двух каких-нибудь сторон, находилось до Д. И. Менделеева в весьма неудовлетворительном, без преувеличения можно сказать, хаотическом состоянии. Это Д. И. Менделеев обнаружил отчасти из ознакомления с положением дела по официальным данным, отчасти из данных тех ревизий, которые по его поручению сотрудники Главной палаты мер и весов произвели в различных пунктах территории России. Для правильной постановки поверки мер и весов в России Д. И. Менделеев считал необходимым ознакомиться с положением поверочного дела за границей, для чего один сотрудник Палаты был командирован им в Германию, Австрию и Францию, другой — в Англию. Воспользовавшись собранными материалами, он представил правительству свои соображения об организации поверочного дела в России на новых началах, и в 1899 г., согласно его предложению, в ряде пунктов были созданы специальные местные поверочные палатки, на обязанности которых лежали поверка и клеймение мер и весов. Лица, занимающиеся поверкой, должны были сдать при Главной палате особое, установленное для этой цели, испытание. При жизни Д. И. Менделеева было открыто 25 поверочных палаток, и кроме того был устроен особый вагон-палатка, предназначенный для обслуживания местностей, отдаленных от существующих палаток, причем население той местности, в которую должен был прибыть вагон-палатка, заранее извещалось о дне его прибытия.

Проведенная Д. И. Менделеевым реформа дала прекрасные результаты: количество неверных мер и весов стало быстро уменьшаться.

Упорядочение поверочного дела в России следует поставить Д. И. Менделееву, как метрологу, в огромную заслугу, так как этим мероприятием, вместе с возобновлением прототипов русских мер, он положил прочное основание вопросу о сохранении единства мер на всей территории нашей страны.

Занимаясь точными взвешиваниями, Д. И. Менделеев должен был одновременно заняться и теми вспомогательными исследованиями, без которых точные взвешивания невозможны. Здесь речь идет об определении веса литра воздуха и веса литра воды. Д. И. Менделеев при разрешении этих двух вопросов воспользовался теми исследованиями, которые были произведены до него и которые были ему известны по литературным данным. По присущему Д. И. Менделееву метрологическому подходу к решению всяких научных задач, он подверг произведенные до него исследования строгому критическому разбору, подметил в них разного рода неточности, неясности, неполноту и в результате остановился на опреде-

ленных, наиболее вероятных значениях, которые и решил принять в качестве временных, подлежащих изменению в будущем, когда появятся более достоверные данные. Что касается веса литра воды, то все прежние исследования Д. И. Менделеев считал недостаточно совершенными и предложил для определения этой константы два новых способа, которые, по его мнению, должны привести к более надежным результатам. Первый способ состоит в точном определении веса металлического большого шара, диаметром около 0.5 м, погружающегося в воду определенной температуры и в ней свободно плавающего. Располагая полною возможностью определить с большою точностью вес и объем шара, Д. И. Менделеев надеялся получить по этому способу результат более надежный по сравнению с результатами прежних исследователей.

Второй способ, который, по мнению Д. И. Менделеева, должен был также обеспечить весьма благонадежный результат и которому он отдавал предпочтение перед первым способом, состоит в взвешивании воды, выливаемой из большого цилиндрического сосуда, диаметр основания которого равен одному метру. Измерение объема отлитой воды может быть произведено с большою точностью, если знать диаметр сосуда и определить разницу уровней воды до и после выливания.

Такие шар и цилиндр действительно и были изготовлены, но, к сожалению, Д. И. Менделеев не успел приступить к этой работе, предоставив ее выполнение своим преемникам. Статьи по этим вопросам напечатаны Д. И. Менделеевым во Временнике Главной палаты мер и весов, ч. 1, 1894 г., и ч. 2, 1895 г.

Так как при многих точных измерениях, производимых в Главной палате мер и весов, требуется точное знание ускорения силы тяжести и так как, изучая литературу вопроса об абсолютном определении ускорения силы тяжести, Д. И. Менделеев убедился, что сведения об этом предмете представляют не мало сомнительного, то он и считал необходимым включить в число задач Палаты новое абсолютное определение этой величины. Свои соображения по этому вопросу Д. И. Менделеев изложил в статье „Подготовка к определению абсолютного напряжения тяжести в Главной палате мер и весов при помощи длинного маятника с золотым шаром“ (Врем. Гл. пал. мер и весов, ч. 8, 1907 г.). Основная идея Д. И. Менделеева заключалась в том, чтобы напряжение силы тяжести получить из разностных определений, пользуясь попарно маятниками различной длины в следующих комбинациях: 1) 36.5 м и 4 м, 2) 36.5 м и 20 м и 3) 20 м и 4 м.

Для этой цели Д. И. Менделеев построил две вертикальные трубы, из которых одна высотою около 36.5 м проходила через все этажи пятиэтажного здания, возведенного на территории Палаты, углубляясь еще на 16.5 м под землю, так что над землею труба возвышалась примерно на 20 м. Надземная часть трубы имела двойные стенки, пространство между которыми наполнялось водой, которая для поддержания по воз-

можности постоянной температуры на всем протяжении может перемешиваться при помощи специального насоса. Другая труба, высотой около 4 м, была установлена в одной из лабораторий Палаты, в условиях вполне обеспечивающих постоянство температуры. Маятники по идее Д. И. Менделеева должны состоять из тяжелых шаров, сделанных из различных материалов и подвешенных на проволоке. Системы подвешивания маятников Д. И. Менделеев мыслил различные. Разностные наблюдения в вышеуказанных комбинациях должны были служить к исключению влияния трения в точке подвеса. Малую четырехметровую трубу можно использовать для наблюдения в разреженном пространстве и в различных газах, что было бы полезно для возможности определения точной поправки на приведение к пустоте. Наблюдению изменений амплитуды качаний маятника и вопросу о влиянии трения Д. И. Менделеев, на основании данных, полученных при точных взвешиваниях, придавал весьма большое значение. Предварительные наблюдения, подтвердившие полную целесообразность соображений Д. И. Менделеева об определении напряжения силы тяжести, были еще при его жизни произведены автором этих строк, по инициативе которого в нынешнем 1934 г. наблюдения с длинными маятниками, после продолжительного перерыва, возобновлены с целью получения окончательного результата.

На других менее существенных метрологических работах Д. И. Менделеева я останавливаться не буду. Отмечу только еще, что все выше перечисленные его работы проводились в связи с созданием Главной палаты мер и весов и ее преобразованием из Депо образцовых мер и весов, не разрешавшего научных задач, в первоклассное метрологическое учреждение, с постепенным расширением его задач.

При создании Главной палаты мер и весов Д. И. Менделеев, естественно, первое внимание обратил на оборудование, согласно всем требованиям науки и техники, двух основных лабораторий, а именно, лабораторий мер массы и мер длины. Для лаборатории мер массы была предназначена одна из центральных зал Главной палаты в первом этаже, над подвалом. Зал внутри здания окружен со всех четырех сторон широкими коридорами, вокруг которых идет ряд комнат. Только в этих комнатах имеется водяное отопление, причем трубы водяного отопления проведены по наружным стенам здания. Благодаря такому устройству в центральном зале сохраняется весьма удовлетворительное постоянство температуры в течение целого года. По идее Д. И. Менделеева, наблюдения над показаниями весов, помещенных в центральном зале, производятся из соседнего с ней помещения при помощи зрительных труб. Оттуда же при помощи длинных, около 4 м, штанг делаются все необходимые манипуляции, как то: перенос груза с одной чашки весов на другую, завод часового механизма психрометра, наложение мелких гирь и т. п. Наблюдатель отделен от весов перегородкой, состоящей из деревянной доски, обитой с обеих сторон листами жести: на некотором расстоянии по обе стороны

доски помещаются картоны так, что между картоном и доской имеется слой воздуха. Картон, выходящий в весовую комнату, оклеен с внутренней стороны станниолем. Все отверстия для наблюдательных труб в перегородке заделаны замшей. Благодаря всем перечисленным предосторожностям, изменения температуры в весовой комнате за сутки не превосходят 0.05° С.

Точные весы установлены на массивных устоях. Накануне предполагаемых наблюдений грузы, подлежащие изучению, ставятся на чашки весов, и в день работы наблюдатель в центральную залу не входит, а все манипуляции над грузами, как уже сказано, производит из другой комнаты. Д. И. Менделеевым были установлены двое килограммовых весов и несколько меньших весов. Заботу об устройстве лаборатории мер массы Д. И. Менделеев взял лично на себя. Организацию других лабораторий он поручил своим сотрудникам, сохранив за собою общее руководство и наблюдение за выполнением возложенных на них поручений.

Лаборатория мер длины была помещена в другой центральной зале, устроенной подобно первой зале, предназначенной для лаборатории мер массы. Для точных измерений мер длины в этой второй зале на устоях, изолированных от пола и стен залы, был установлен универсальный компаратор Траутона и Симса с продольным и поперечным перемещениями, с особыми лежанками для наблюдателей, позволявшими производить отсчеты микроскопов компаратора, не прикасаясь к тем устоям, на которых был установлен компаратор.

Кроме этих основных лабораторий Д. И. Менделеевым были открыты лаборатория времени, термометрическая лаборатория, устройство которой было начато в 1894 г. установкой водородного термометра и в которой был также установлен нормальный барометр, построенный согласно идеям самого Д. И. Менделеева, электрическая лаборатория с двумя отделами слабых и сильных токов, манометрическая лаборатория и др.

Уже при жизни Д. И. Менделеева Главная палата мер и весов вполне заслуженно получила международное признание, так как она действительно представляла одно из немногих мировых метрологических учреждений, которые имеются только в Англии, Германии, Соединенных штатах Америки и Франции.

Посвятив свои силы в последний период своей деятельности развитию метрологии в нашей стране, Д. И. Менделеев одновременно принимал участие в работе Международного комитета мер и весов, членом которого он был избран в 1895 г. На ежегодных собраниях Комитета, происходивших в Международном бюро мер и весов в Севре, где обсуждались и принимались решения по основным вопросам метрологии, к голосу Д. И. Менделеева с большим вниманием прислушивались все члены Комитета. По инициативе Д. И. Менделеева, была внесена полная ясность в вопрос о литре и кубическом дециметре, которые со времени введения во Франции метрической системы отождествлялись. Международный комитет,

обсудив этот вопрос, составил проект предложения для внесения в Генеральную конференцию по мерам и весам о точном определении литра и об организации работ в Бюро по определению точного отношения между объемами литра и кубического дециметра. В 1897 г. Д. И. Менделеев, на основании результатов работы по возобновлению прототипов русских мер, сделал доклад Международному комитету о соотношении между русскими, французскими и английскими мерами. В 1900 г. он доложил Международному комитету о факультативном введении в России метрической системы. В 1901 г. Д. И. Менделеев по состоянию здоровья отказался от звания члена Международного комитета и был единогласно избран его почетным членом.

В предыдущем изложении, исходя из метрологических работ Д. И. Менделеева в период от назначения его Управляющим Главной палатой мер и весов (1892 г.) до его смерти (1907 г.), я попытался обрисовать его как крупного метролога с мировым именем, каковым должен признать его всякий беспристрастный исследователь. Но является вопрос, только ли благодаря своему гению он так быстро достиг недосягаемых высот и в метрологии? Надо сказать, что он в некоторых прежних работах допалатского периода, и при том довольно ранних, уже выявил себя как будущий выдающийся метролог.

При выполнении своей работы „О частичном сцеплении некоторых органических жидких соединений“ во время заграничной командировки в 1859—60 гг. в Гейдельберге он проявил уже несомненные качества метролога. Тщательное троекратное изучение разновеса, которым он пользовался, необыкновенно точное, именно метрологическое, исследование одного из многочисленных, находившихся в его распоряжении термометров, принятого им за образцовый, изготовление двух метров в виде цилиндрических трубок, которые, с целью освободиться от определения коэффициента расширения, можно было наполнять водою такой температуры, при которой производилось их сравнение с образцовым метром, и вообще стремление к обеспечению себя возможно точными измерительными приборами — все это несомненные черты истинного метролога.

Его труд „О соединении спирта с водой“ (1865 г.), хотя при выполнении его Д. И. Менделеев и не ставил себе метрологических целей, тем не менее оказался для метрологии весьма ценным и был положен в основу при составлении алкоголометрических таблиц как у нас, так и за границей.

В своем труде „Об упругости газов“ (1875 г.) Д. И. Менделеев дал ряд усовершенствований в конструкции весов. Д. И. Менделееву принадлежит способ взвешивания „при постоянной нагрузке“, носящий его имя, им сконструирован сифонный барометр, ртутный манометр для определения высоких давлений и т. д.

Таким образом, во всей научно-исследовательской деятельности Д. И. Менделеева красной нитью проходит „метрологический“ подход к иссле-

дованию явлений природы с помощью точно изученных измерительных приборов. Благодаря этому гений Д. И. Менделеева в самый короткий срок и выдвинул его на одно из первых мест среди метрологов всего мира, игравших в то время ведущую роль.

И если при всех своих научных исследованиях Д. И. Менделеев придерживался мнения, что изучать значит измерять все то, что может быть измерено и выражено числом, то за последние пятнадцать лет его жизни и научной деятельности особенно ярко выдвигался в его работах высказанный им самим в одном из его сочинений этого периода лозунг:

„В природе мера и вес суть главные орудия познания".

A. Ivanov

LES TRAVAUX DE D. MENDELÉEV DANS LE DOMAINE DE LA MÉTROLOGIE

Cent ans se sont écoulés cette année depuis la naissance de D. Mendeléev. Il est tout naturel que la première séance de notre Congrès Jubilaire, convoqué en commémoration de cette date, soit consacrée à un aperçu général de l'activité de Mendeléev dans les différents domaines où elle s'est exercée.

En ma qualité de représentant de l'institut scientifique de métrologie et de standartisation, fondé en 1892 par Mendeléev sous le nom de Chambre centrale des poids et mesures, j'estime de mon devoir de caractériser ici les travaux de Mendeléev en matière de métrologie, qui l'ont placé au rang des métrologistes les plus éminents du monde entier. Mon rapport présente un caractère général: je me borne à exposer les principales étapes de l'oeuvre métrologique de Mendeléev et d'en citer les résultats les plus importants, sans m'engager nulle part dans les détails spéciaux et les calculs mathématiques.

Si un chimiste exécute des pesées exactes, indispensables à ses expériences; si un géodésiste mesure des longueurs à la surface de la terre ou étudie les instruments utilisés à cette fin; si n'importe quel autre spécialiste détermine la densité de telle ou telle substance, cette détermination ne jouant qu'un rôle accessoire dans ses recherches fondamentales, — aucun d'eux ne peut encore être appelé métrologiste.

De même personne ne donnait à Mendeléev le nom de métrologiste jusqu'en 1892, c'est-à-dire avant qu'il n'ait créé la Chambre centrale des poids et mesures, bien que beaucoup de ses recherches scientifiques révélassent une méthode métrologique dans la manière de résoudre les problèmes qu'il se posait.

Mais dans la dernière période de son activité — de 1892 jusqu'à sa mort même, c'est-à-dire jusqu'en 1907, — Mendeléev se consacra au large développement des travaux de métrologie, à la solution de problèmes métrologiques ayant une importance par eux-mêmes, et non pas comme problèmes accessoires, à l'étude des questions relatives à l'établissement des unités de mesure, à la reproduction matérielle de ces unités, c'est-à-dire à la création d'étalons, et à l'élaboration de méthodes de mesure exactes en vue d'atteindre à des résultats d'une précision maximum dite métrologique. Et les toutes

premières années de cette dernière période furent employées par lui à la création d'un établissement métrologique de premier ordre, indispensable à ces travaux — la Chambre centrale des poids et mesures. Par son oeuvre dans ce domaine Mendeléev s'est acquis le titre glorieux d'un des plus grands métrologistes du monde.

Le travail métrologique le plus important de Mendeléev fut accompli par lui de 1893 à 1898 avec l'aide d'un grand nombre de ses collaborateurs et consistait à renouveler les prototypes des mesures russes de longueur et de masse. À ce travail se rattachent étroitement les ouvrages suivants publiés par lui: „L'état des travaux pour le renouvellement des prototypes ou étalons de longueur et de poids" (Annales de la Chambre centr. d. poids et mesures, 2-e partie, pp. 157—185, 1895), „Sur les procédés de pesées précises ou métrologiques" (Ibid., 3-e partie, pp. 3—84, 1894) et „Étude expérimentale de l'oscillation des balances et renouvellement du prototype ou de la mesure étalon fondamentale russe de masse en 1893—1898" (oeuvre posthume parue séparément en 1931). Ce sont là des ouvrages classiques en matière de métrologie et dont la connaissance est obligatoire pour tous ceux qui se proposent d'étudier cette science.

L'article „Sur les procédés de pesées précises ou métrologiques" est basé sur un vaste matériel expérimental rassemblé au cours de travaux avec les balances. Mendeléev n'y traite que le côté pratique du sujet, sans recourir à la discussion théorique de l'équilibre et des oscillations de la balance, ni des pesées mêmes. Vu que sous beaucoup de rapports la pratique des pesées de haute précision avait réalisé des progrès très sensibles dans les travaux du Bureau international des poids et mesures, il en a utilisé partiellement les résultats, tout en s'efforçant de contribuer de toute manière au perfectionnement ultérieur des pesées de précision, fermement convaincu qu'il était de sa possibilité. En effet, les conclusions auxquelles il a abouti ont pleinement confirmé sa manière de voir; elles diffèrent en beaucoup de points de détail de la pratique qui était admise au Bureau international des poids et mesures.

Le problème des pesées de haute précision, dites métrologiques, se ramène principalement à deux questions: 1) comment, d'après les élongations du fléau chargé de la balance, observées sur l'échelle, juger de la position d'équilibre du fléau et 2) d'après quel système disposer les pesées des poids A et B pour connaître l'équation de la pesée, autrement dit la différence de ces deux poids.

Pour obtenir les résultats les plus exacts, il est indispensable d'éliminer autant que possible toutes les causes pouvant modifier la position d'équilibre de la balance pour une charge déterminée, dont les principales, d'après Mendeléev, sont l'influence directe de l'observateur et celle des sources de lumière et de chaleur. Le grand mérite de Mendeléev est d'avoir posé la question avec une entière netteté. Il estime très utile d'entourer le fléau de la balance d'un cadre massif continu servant à répartir uniformément la chaleur sur toute la longueur du fléau. Dans l'article en question, Mendeléev est

d'avis que pour un fléau de petites dimensions, qui assure justement la plus grande précision, la décroissance des oscillations, ou décrément, peut être considérée comme une grandeur constante, comprise pour les balances de précision dans les limites de 1.10 à 1.01. Connaissant cette grandeur, on peut déterminer la position d'équilibre déjà en partant de deux élongations. On obtient des résultats plus précis en observant trois élongations et davantage. Cependant Mendeléev recommande de ne pas prendre plus de 4 à 5 élongations, afin de réduire la durée de la pesée, car il a le premier remarqué un phénomène qui indroduit une certaine erreur dans les résultats de l'observation et qui était resté inaperçu des investigateurs précédents. Ce phénomène consiste en ce que l'équilibre de la balance, abstraction faite des erreurs accidentelles, subit des modifications assez régulières pendant tout le temps que durent les oscillations, autrement dit l'équilibre de la balance pour une charge donnée des plateaux est une fonction du temps, que Mendeléev a nommée „état" de la balance. Pour déterminer l'état de la balance, il est indispensable, évidemment, de connaître son équilibre à plusieurs moments. L'expérience a montré à Mendeléev que pour un intervalle de temps nécessaire à cinq pesées consécutives, les modifications d'équilibre ou l'équation „état" peuvent s'exprimer avec un degré de précision suffisant par une parabole du second degré. L'état de la balance une fois déterminé, on peut évidemment se rendre compte de l'influence des modifications d'équilibre dans le temps sur les résultats de la pesée.

Pour déterminer la différence des poids A et B, il est indispensable d'effectuer au moins 3 pesées: AB (le poids A étant sur le plateau gauche, le poids B sur le plateau droit), BA (inversement — le poids B sur le plateau gauche, le poids A sur le plateau droit) et encore une pesée avec addition au poids A ou au poids B d'une petite surcharge de 0.2 à 0.5 mg pour déterminer la sensibilité de la balance ou la valeur d'une division de l'échelle. Mais cela ne nous indiquera pas l'„état" de la balance. Afin de pouvor tenir compte de l'état de la balance, ce qui est absolument indispensable dans les pesées métrologiques, il faut effectuer plus de 3 pesées en faisant alterner dans un ordre déterminé les pesées du type AB et BA, autrement dit en établissant ce qu'on appelle un „système" de pesées. Dans le travail en question, Mendeléev établit des „systèmes" de ce genre comportant 5, 10, 11, 14 et 20 pesées. L'application de ces systèmes élimine en grande partie l'effet des erreurs de lecture accidentelles et des erreurs systématiques dépendant de la modification de l'„état" de la balance, et augmente de beaucoup la valeur du résultat obtenu.

En utilisant les procédés ainsi établis, Mendeléev est arrivé à déterminer avec certitude la différence entre deux poids avec une précision allant jusqu'à 0.001 mg pour une charge de 1 kg, ce qui doit être reconnu comme une de ses plus importantes réalisations métrologiques.

Le second ouvrage de Mendeléev „Étude expérimentale de l'oscillation des balances", qui représente le premier chapitre de l'oeuvre posthume

sus-mentionnée au titre plus étendu, doit se trouver sur la table de travail de tout métrologiste. Mendeléev y répète d'une part ce qu'il a dit dans son article „Sur les procédés de pesées précises ou métrologiques", d'autre part il aboutit à une série de nouveaux résultats intéressants d'une haute valeur.

Dans ses premières recherches, Mendeléev partait de la supposition que le décrément, c'est-à-dire le rapport des amplitudes de deux oscillations consécutives, est une grandeur constante. Comme il avait déjà remarqué alors que cette supposition n'était pas tout à fait exacte, il se proposa dans son nouveau travail „Etudes expérimentales de l'oscillation des balances" d'étudier plus à fond le décrément. Il rassembla de nouveau d'amples matériaux d'observation se rapportant aux pesées effectuées en 1897 et 1898, et cette fois il arriva à la conclusion tout à fait évidente que les temps d'oscillation et les décréments ne restent pas constants pour des conditions données, mais décroissent avec la diminution des oscillations. Ce décroissement de la durée d'oscillation est toujours beaucoup de fois plus rapide qu'on ne pourrait attendre d'après la formule bien connue de réduction aux amplitudes infiniment petites en fonction de l'arc d'écart. Ainsi, par exemple, lorsque d'après la formule le rapport des temps aurait dû être de 1.0000006, en réalité il a été trouvé égal à 1.046. Cette circonstance n'avait pas attiré l'attention des investigateurs précédents qui étudiaient les oscillations des balances et des pendules, et c'est à Mendeléev que revient en entier le mérite de l'avoir mise en lumière.

Quant au décrément, Mendeléev, se basant sur un grand nombre de nouvelles observations, l'exprima sous forme de binome, dont le premier terme est une grandeur constante et le second est proportionnel à l'oscillation, le coefficient de proportionnalité étant égal à plusieurs unités de la quatrième décimale et variant dans d'étroites limites suivant les balances et les conditions de la pesée.

Etudiant l'influence du milieu gazeux sur les oscillations de la balance, Mendeléev arrive à la conclusion que si l'on diminue de 6 à 12 fois la densité de l'air où ont lieu les oscillations, la durée d'une oscillation varie très peu, pour une grandeur d'oscillation déterminée, tandis que le décrément diminue nettement. Dans une atmosphère d'hydrogène à la pression ordinaire, les oscillations de la balance s'effectuent autrement que dans l'air raréfié jusqu'à la même densité, de sorte que le changement du frottement intérieur du milieu exerce une influence sensible. Dans cet ouvrage classique Mendeléev pose et étudie toute une série de questions importantes pour la métrologie, telles que: influence sur les oscillations de la balance du poids pesant sur les prismes, variations de la sensibilité, de la dimension et de la forme de la surface des plateaux, du volume des objets pesés etc. Mais il accorde une attention particulière à la solution des questions relatives au frottement et à l'influence qu'excercent sur ce phénomène les matériaux constituant les coussinets et les prismes de la balance. De nombreuses observations furent

effectuées sur les oscillations de la balance avec des coussinets divers supportant un couteau de fléau moyen, faits d'acier trempé, d'agathe, d'acier doux, de laiton, de cuivre, de corne ou de caoutchouc durci. Ces observations amenèrent Mendeléev à conclure que la sensibilité de la balance et la durée d'une oscillation diminuent, tandis que le décrément augmente, lorsqu'on remplace les coussinets durs par des coussinets toujours plus tendres.

Partant des observations sur l'influence des matériaux dont sont faits les coussinets et les couteaux sur les oscillations de la balance, Mendeléev arrive à la conclusion qu'il est possible d'établir un procédé exact pour la détermination de certaines propriétés des corps solides à l'aide d'un appareil d'oscillation spécial à couteaux et coussinets remplaçables, ce qui à son avis pourrait rendre des services particulièrement précieux non seulement pour la détermination rapide et précise de la dureté, mais aussi dans la pratique pour la comparaison des différentes espèces de bois, de verres, d'émaux, de métaux, d'alliages de métaux etc., vu que les temps d'oscillation et leurs décréments peuvent être aisément et très rapidement observés. Il a même construit ce nouvel appareil de mesure, mais malheureusement aucune observation n'y fut effectuée et il n'a pas été introduit dans la pratique. Mais 25 ans plus tard, en 1923, c'est-à-dire déjà après la mort de Mendeléev, l'ingénieur anglais Herbert construisit un appareil semblable sur les mêmes principes que ceux établis par Mendeléev.

Étudiant les oscillations de la balance, Mendeléev notait les faits qu'il jugeait susceptibles de lui être utiles pour les recherches expérimentales qu'il se proposait d'effectuer sur l'oscillation des pendules en vue de la détermination absolue de l'accélération de la pesanteur. Mais nous en parlerons plus loin.

Passons maintenant au troisième travail de Mendeléev, qui avait pour but le renouvellement des mesures russes de longueur et de masse, travail sans exemple dans les annales de la métrologie, accompli par lui et ses collaborateurs dans un très bref délai — de 1893 à 1898.

Dès que Mendeléev eût été appelé à la direction du nouvel établissement métrologique — la Chambre centrale des poids et mesures, la première tâche qu'il se posa fut de renouveler les prototypes ou mesures fondamentales russes.

La nécessité urgente de procéder à ce travail, qui par lui-même offrait un grand intérêt scientifique, était dictée entre autre par l'impossibilité qu'il y avait sans cela d'aborder le problème de l'unification des mesures dans notre pays, problème si important au point de vue pratique, — puisque de par leur essence même toute disposition prise en vue d'introduire de l'ordre dans le domaine des poids et mesures du commerce et de l'industrie (que se trouvait dans un état assez chaotique avant Mendeléev) et l'organisation du contrôle des mesures et instruments de mesure en usage dans la pratique, présupposaient l'existence de prototypes immuables, ce qui n'était guère le cas des prototypes d'alors — le sažène de platine et la livre de platine.

Mendeléev proposa tout d'abord de prendre pour unité de masse (poids) l'unité existante — la livre, et pour unité de longueur l'archine, en sorte que la nouvelle unité de longueur était égale au tiers de l'ancienne unité — le sažène. Cette proposition fut adoptée par le gouvernement impérial, ce qui constitue le grand mérite de Mendeléev, car sous beaucoup de rapports la nouvelle unité présentait de notables avantages sur l'ancienne.

Deux côtés sont à distinguer dans l'oeuvre de renouvellement des prototypes: 1) établissement des étalons fondamentaux des mesures de longueur et de masse et reproduction matérielle de ces étalons ainsi que de plusieurs autres modèles propres à servir au contrôle et à la comparaison de précision dans les travaux ultérieurs et 2) comparaisons multiples des étalons de mesures russes nouvellement confectionnés — entre eux, avec les anciennes mesures et avec les étalons conservés dans les établissements métrologiques étrangers.

Lors de la confection du nouvel étalon fondamental de la livre, il fut décidé de prendre pour norme la livre de platine de 1835, de sorte que cette dernière dut être introduite dans le système de comparaison.

Quant à l'étalon fondamental de la nouvelle unité de longueur, l'archine, égal à 28 pouces, il fut décidé de le confectionner en partant de la longueur du yard anglais, qui contient 36 pouces, d'où la nécessité de comparer les étalons russes et anglais. En outre le système de comparaison comportait la comparaison des mesures russes avec les mesures métriques, dans le but de déterminer leurs rapports exacts, d'autant plus qu'à ce moment la Chambre centrale des poids et mesures avait à sa disposition le mètre-étalon No. 28 et le kilogramme-étalon No. 12. Les nouveaux échantillons des mesures de longueur et de masse (à raison de 3 pour chaque unité — l'archine et la livre) furent préparés à Londres d'un alliage de platine (90%) et d'iridium (10%). Les étalons de l'unité de longueur, qui sont gradués au trait ou à l'entaille, furent faits à l'état de barres à section transversale en forme de X.

En outre, suivant l'idée de Mendeléev, on créa encore un étalon, le demi-sažène, sur lequel furent directement reportées, par des traits, les longueurs du mètre, du yard, de l'archine et du demi-sažène, avec les subdivisions de détail du mètre, de l'archine et du pied. C'est là également un très grand mérite de Mendeléev, car il a enrichi ainsi notre pays d'un objet unique au monde, très précieux au point de vue métrologique, sur lequel sont reproduites en réalité les dimensions comparatives des trois systèmes les plus perfectionnés: russe, anglais et français (métrique).

Il n'y a certainement pas besoin ici d'exposer en détail le cours des travaux pour le renouvellement des prototypes. Il convient seulement d'indiquer que certaines comparaisons nécessaires ont exigé l'envoi en mission de collaborateurs de la Chambre centrale des poids et mesures à Londres et à Paris.

À la Chambre même, pour établir le poids du prototype de la livre russe, de ses copies et de toutes les subdivisions de la livre et du kilogramme,

on a exécuté 80 séries d'observations, enregistrés sur 1000 feuilles et embrassant environ 20 000 observations particulières. Non moins grandioses furent les travaux de comparaison, indispensables pour l'obtention de la longueur du prototype de l'archine russe et de ses copies et subdivisions.

Grâce à l'énergie infatigable et à la capacité de travail de Mendeléev, cette entreprise si difficile et si complexe fut accomplie dans l'espace de six années seulement, alors qu'en Angleterre, après l'incendie du parlement en 1834, qui détruisit les prototypes des mesures anglaises de longueur et de masse, leur rétablissement dura plus de 20 ans, et au Bureau international des poids et mesures à Sèvres les travaux pour l'établissement des étalons internationaux des mesures métriques se poursuivirent de 1872 à 1889.

Pour en finir avec ces travaux, mentionnons que le nouvel archine-étalon, à la température de 16.667° C, fut trouvé égal à 28 pouces — 3,7 μ, et la nouvelle livre-étalon — à 409.512 408 g, ne dépassant l'ancienne que de 0.000072 g.

Tous les résultats obtenus lors du renouvellement des prototypes des mesures russes se distinguent par une très haute précision, qui ne le cède en rien à celle des meilleurs travaux modernes de ce genre.

J'ai déjà dit que Mendeléev a fait la comparaison des mesures-étalons russes avec les mesures-étalons métriques; il a reçu les résultats suivants:

1 archine = 0.711 200 m et 1 livre = 409.512 408 g.

Par la fixation du rapport exact entre les mesures russes et métriques, Mendeléev a préparé l'introduction dans notre pays du système métrique, dont il était un partisan décidé.

Déjà en 1868, au premier congrès des naturalistes et médecins russes, Mendeléev avait proposé avec insistance de populariser le système métrique partout où cela serait possible.

Le renouvellement des prototypes des mesures russes une fois achevé, Mendeléev s'appliqua de toute manière à activer l'introduction chez nous du système métrique. Et, effectivement, il réussit à faire inclure dans le règlement du 4 juin 1899, qui légalisait les prototypes fondamentaux pour notre pays de l'archine et de la livre, un article autorisant l'emploi facultatif, de pair avec les mesures russes, des mesures internationales du mètre et du kilogramme avec leurs subdivisions, ainsi que des autres mesures métriques, dans les transactions commerciales et autres, les contrats, les devis, les forfaits, etc.

Ainsi, Mendeléev avait accompli la moitié de la tâche. Quant à l'introduction obligatoire du système métrique en Russie, elle s'y heurtait sous l'ancien régime à des obstacles insurmontables. Et ce n'est qu'après la Révolution d'Octobre, quand Mendeléev était mort depuis longtemps déjà, que le Gouvernement Soviétique, par décret du 14 septembre 1918, déclara obligatoire „l'introduction du système métrique international des poids et mesures".

Nous avons déjà dit que la création de nouveaux prototypes était dictée en partie par la nécessité de régulariser la vérification des poids et

mesures et de les unifier. En effet, avant Mendeléev, le contrôle des poids et mesures utilisés dans le commerce, l'industrie et en général dans les transactions de tout genre entre deux parties quelconques, se trouvait dans un état fort peu satisfaisant, qu'on peut qualifier sans exagération de chaotique. C'est ce que constata Mendeléev, après avoir compulsé les données officielles, ainsi que d'après les résultats des revisions accomplies sur son ordre en différents points de la Russie par ses collaborateurs de la Chambre centrale des poids et mesures. Pour pouvoir organiser rationnellement le contrôle des poids et mesures, Mendeléev estimait indispensable d'étudier au préalable l'état de ce contrôle à l'étranger. Dans ce but il envoya un de ses collaborateurs en Allemagne, en Autriche et en France et un autre en Angleterre. Ayant pris connaissance des matériaux recueillis, il exposa au gouvernement ses considérations concernant l'organisation du contrôle en Russie sur de nouveaux principes, et en 1899, conformément à sa proposition, furent créés en une série de points des bureaux de vérification spéciaux d'importance locale, auxquels incombait la vérification et l'étalonnage des poids et mesures. Du vivant de Mendeléev, 25 bureaux de ce genre furent ouverts; de plus on aménagea un wagon-bureau, destiné à desservir les endroits éloignés des bureaux existants, la population étant avertie à l'avance du jour de son arrivée.

La réforme réalisée par Mendeléev donna d'excellents résultats: la quantité des poids et mesures faux se mit à diminuer rapidement.

La régularisation du contrôle des poids et mesures en Russie doit être considérée comme un service immense rendu par Mendeléev comme métrologiste; en réalisant cette oeuvre, ainsi que le renouvellement des prototypes des mesures russes, il a créé une base solide pour le maintien de l'unité des mesures sur tout le territoire de notre pays.

S'occupant de pesées de précision, Mendeléev dut en même temps procéder à certaines recherches accessoires, sans lesquelles les premières ne sont pas possibles. Nous voulons parler de la détermination du poids du litre d'air et du poids du litre d'eau. Au cours de la résolution de ces deux problèmes, Mendelèev mit à profit les recherches faites avant lui et qui lui étaient connues par la littérature. Conformément à sa manière métrologique usuelle d'aborder la solution de toute question scientifique, il soumit ces recherches à une étude critique sevère, y relevant toutes sortes d'inexactitudes, de points obscurs, de lacunes, et finalement il choisit certaines valeurs les plus probables, qu'il décida d'admettre à titre provisoire, sous réserve de les corriger plus tard lorsqu'il obtiendrait des données plus certaines. En ce qui concerne le poids du litre d'eau, Mendeléev estimait toutes les recherches antérieures insuffisamment exactes et proposa pour la détermination de cette constante deux noveaux procédés, qui, à son avis, devaient amener à des résultats plus sûrs. Le premier consiste dans la détermination précise du poids d'une sphère métallique de 0.5 m environ de diamètre, plongeant dans de l'eau de température déterminée et y nageant librement. Ayant pleine

possibilité de déterminer avec une grande précision le poids et le volume de la sphère, Mendeléev espérait obtenir par ce procédé un résultat meilleur que ceux des investigateurs précédents.

Le second procédé, qui, d'après Mendeléev, devait également assurer un très bon résultat et auquel il donnait la préférence, consiste à peser l'eau déversée d'un grand récipient cylindrique de 1 m de diamètre à la base. La mesure du volume de l'eau versée peut être exécutée avec une grande précision, si l'on connaît le diamètre du récipient, en déterminant la différence de niveau de l'eau avant et après l'opération.

Une sphère et un cylindre de ce genre furent effectivement construits; malheureusement, Mendeléev n'eut pas le temps d'aborder ce travail et en laissa la réalisation à ses successeurs. Les articles traitant de ces questions ont été publiés par Mendeléev au Vremennik (Annales) de la Chambre centrale des poids et mesures, 1-e partie, 1894, et 2-e partie, 1895.

Beaucoup des mesures de précision effectuées à la Chambre centrale des poids et mesures exigeaient la connaissance exacte de l'intensité de la pesanteur. D'autre part Mendeléev avait pu se convaincre, en étudiant la littérature relative à la détermination absolue de l'accélération de la pesanteur, que les données qu'on possédait là-dessus étaient souvent sujettes à caution. C'est pourquoi il estimait indispensable d'inclure dans le programme des travaux de la Chambre une nouvelle détermination absolue de cette grandeur. Il exposa ses considérations sur ce sujet dans l'article „Recherches préparatoires pour une détermination de l'intensité absolue de la pesanteur à la Chambre centrale des poids et mesures à l'aide d'un long pendule à boule d'or" (Annales de la Chambre cent. des poids et mes., 8-e partie, 1907). L'idée fondamentale de Mendeléev consistait à obtenir l'intensité de la pesanteur par des déterminations différentielles, en utilisant deux par deux des pendules de longueur différente dans les combinaisons suivantes: 1) 36.5 m et 4 m; 2) 36.5 m et 20 m; 3) 20 m et 4 m.

Dans ce but Mendeléev construisit deux tubes verticaux, dont l'un, d'une hauteur de 36.5 m environ, traversait tous les 5 étages du bâtiment édifié sur le territoire de la Chambre et s'enfonçait de 16.5 m sous terre, de sorte qu'il s'élevait de 20 m environ au-dessus du sol. Cette partie du tuyau au-dessus du sol avait des parois doubles, entre lesquelles l'intervalle était rempli d'eau qu'on pouvait faire circuler à l'aide d'une pompe spéciale, afin de maintenir autant que possible une température constante sur toute la longueur du tube. L'autre tube, d'une hauteur de 4 m environ, était installé dans un des laboratoires de la Chambre, dans des conditions garantissant une température constante. Selon l'idée de Mendeléev, les pendules devaient consister en sphères lourdes faites de matériaux divers, suspendues à un fil métallique. Mendeléev avait en vue différents systèmes de suspension. Les observations différentielles pour les combinaisons ci-dessus indiquées devaient servir à éliminer l'effet du frottement au point de suspension. Le petit tube de 4 m peut être employé pour les observations en atmosphère

raréfiée et dans des gaz divers, ce qui serait utile pour la détermination de la correction de réduction au vide. Mendeléev, se basant sur les données obtenues dans les pesées de précision, attribuait une très grande importance à l'observation des variations de l'amplitude d'oscillation du pendule et à la question de l'influence du frottement. Des observations préliminaires, qui ont pleinement confirmé la justesse des considérations de Mendeléev sur la détermination de l'accélération de la pesanteur, ont été exécutées encore de son vivant par l'auteur de ces lignes, sur l'initiative duquel les observations avec les pendules longs ont été reprises cette année (1934), après une interruption prolongée, dans le but d'arriver à des résultats définitifs.

Je ne m'arrêterai pas aux autres travaux métrologiques de Mendeléev, qui sont d'une portée moindre. Je ferai seulement remarquer encore que tous les travaux énumérés plus haut ont été réalisés par lui en relation avec la création de la Chambre centrale des poids et mesures et sa transformation de Dépôt des étalons de poids et mesures qu'il était, qui ne s'occupait pas de questions scientifiques, en un établissement métrologique de premier ordre, qui élargissait graduellement son champ d'activité.

Il était naturel que lors de la création de la Chambre centrale des poids et mesures, l'attention de Mendeléev ait été dirigée surtout sur l'outillage, répondant à toutes les exigences de la science et de la technique, de deux laboratoires fondamentaux — le laboratoire des mesures de masse et celui des mesures de longueur. Le laboratoire des mesures de masse fut logé dans une des salles centrales au premier étage, au-dessus de la cave. Cette salle, située au centre de l'édifice, est entourée des quatre côtés par un large corridor, où vient s'ouvrir une rangée de chambres. Le chauffage à l'eau chaude n'existe que dans ces chambres, les tuyaux passant le long des murs extérieurs de l'édifice. Grâce à cette disposition, on maintient une constance de température très satisfaisante dans la salle centrale durant toute l'année. Conformément à l'idée de Mendeléev, la lecture des balances placées dans la salle centrale se fait de la pièce voisine à l'aide de longues vues. C'est de là également que s'effectuent, à l'aide de longues tiges de 4 m environ, toutes les manipulations nécessaires telles que: transport des poids d'un plateau de la balance sur l'autre, remontage de l'horloge du psychromètre, chargement des petits poids etc. L'observateur est séparé de la balance par une cloison, faite d'une planche de bois recouverte des deux côtés par des feuilles en fer-blanc; à une certaine distance en avant et en arrière de la planche sont placés des cartons, de manière à avoir une couche d'air entre eux et la planche. Le carton situé du côté des balances est recouvert sur sa surface interne de papier d'étain. Toutes les ouvertures pour les longues-vues et les tiges dans la cloison sont fermées par des peaux de chamois. Grâce à toutes ces mesures de précaution, les variations diurnes de la température dans la chambre des balances ne dépassent pas 0.05° C.

Les balances de précision sont établies sur des fondements massifs. À la veille des observations projetées, les poids à étudier sont placés sur les

plateaux de la balance; le lendemain l'observateur n'entre pas dans la chambre centrale, mais procède à toutes les manipulations avec les poids de la pièce voisine, comme nous l'avons déjà dit. Mendeléev avait installé deux balances à kilogramme et plusieurs autres plus petites. Il prit personnellement sur lui tous les soins d'aménagement du laboratoire des mesures de masse. Il confia l'organisation des autres laboratoires à ses collaborateurs, se réservant la direction et le contrôle de leurs travaux.

Le laboratoire des mesures de longueur fut logé dans une autre salle centrale, aménagée comme la première. Pour la détermination précise des mesures de longueur on installa sur des fondements, isolés du plancher et des murs de la salle, un comparateur universel Troughton et Siems à déplacement longitudinal et transversal, muni de couchettes spéciales pour les observateurs permettant de faire la lecture des microscopes du comparateur sans toucher les fondements sur lesquels il est placé.

Outre ces laboratoires fondamentaux, Mendeléev créa un laboratoire de l'heure, un laboratoire thermométrique, commencé en 1894 par l'installation d'un thermomètre à hydrogène et où fut placé également un baromètre normal construit d'après les idées de Mendeléev lui-même, un laboratoire électrique avec deux sections — des courants forts et des courants faibles, un laboratoire manométrique, etc.

Déjà du vivant de Mendeléev, la Chambre centrale des poids et mesures avait acquis à bon droit une renommée universelle, étant effectivement un des rares établissements métrologiques mondiaux, qui n'existent ailleurs qu'en Angleterre, en Allemagne, aux États-Unis et en France.

Tout en consacrant ses forces, dans la dernière période de son activité, à l'avancement de la métrologie dans notre pays, Mendeléev participait aux travaux du Comité international des poids et mesures, dont il avait été élu membre en 1895. Aux séances annuelles du Comité, qui se tenaient au Bureau international des poids et mesures à Sèvres et où étaient discutés et résolus les problèmes fondamentaux de la métrologie, tous les membres prêtaient une oreille attentive aux paroles de Mendeléev. Sur l'initiative de Mendeléev, la pleine lumière fut faite sur la question du litre et du décimètre cube, qui depuis l'introduction du système métrique en France étaient identifiés l'un avec l'autre. Le Comité international, après avoir examiné la question, rédigea un projet de proposition à soumettre à la Conférence générale des poids et mesures concernant la définition exacte du litre et l'organisation du Bureau de travaux pour la détermination du rapport exact entre les volumes du litre et du décimètre cube. En 1897 Mendeléev, se basant sur les résultats de ses travaux sur le renouvellement des prototypes des mesures russes, présenta au Comité international un rapport sur la comparaison des mesures russes, francaises et anglaises. En 1900 il fit au Comité une communication sur l'introduction facultative du système métrique en Russie. En 1901, vu l'état de sa santé, Mendeléev donna sa démission de membre du Comité international et fut élu à l'unanimité membre honoraire.

Dans l'exposé qui précède nous avons tenté, en nous appuyant sur les travaux métrologiques de Mendeléev depuis sa nomination au poste de directeur de la Chambre centrale des poids et mesures (1892) et jusqu'à sa mort (1907), de le dépeindre comme métrologiste éminent d'une valeur mondiale, tel que doit le reconnaitre tout observateur impartial. On peut se demander si c'est par la seule force de son génie qu'en métrologie aussi Mendeléev a atteint si rapidement des sommets si élevés. Il faut dire que dans certains de ses travaux antérieurs à la création de la Chambre des poids et mesures, même dans les travaux de début, il s'était déjà relevé comme un métrologiste de grand avenir.

Alors qu'il était occupé à son travail „Sur la cohésion moléculaire de certains composés organiques liquides", au cours d'une mission scientifique à Heidelberg en 1859—1860, il fit preuve déjà de qualités de métrologiste indiscutables. L'étude minutieuse par trois fois répétée de l'assortiment de poids dont il se servait, la vérification exceptionnellement précise, vraiment métrologique d'un des nombreux thermomètres qu'il avait à sa disposition et qu'il prit comme normal, la confection de deux mètres sous la forme de tubes cylindriques qui, pour éviter la détermination du coefficient de dilatation, pouvaient être remplis d'eau d'une température égale à celle où s'effectuait leur comparaison avec le mètre-étalon, et, d'une manière générale, la tendance à s'assurer pour ses travaux des instruments de mesure aussi précis que possible — tous ces traits sont bien d'un métrologiste véritable.

Son ouvrage „Sur la combinaison de l'alcool avec l'eau" (1865), bien que ne se posant aucun but métrologique, se trouva présenter une grande valeur pour la métrologie et servit de base pour l'établissement des tables alcoométriques chez nous, comme à l'étranger.

Dans un autre travail „Sur l'élasticité des gaz" (1875) Mendeléev donna une série de perfectionnements à la construction des balances. C'est à Mendeléev qu'appartient le procédé de pesée „à charge constante" qui porte son nom, c'est lui qui construisit le baromètre à siphon, le manomètre à mercure pour la détermination des hautes pressions etc., etc.

Comme on voit, la carrière scientifique de Mendeléev est marquée toute entière par la manière „métrologique" d'aborder l'étude des phénomènes de la nature à l'aide d'instruments de mesure d'une précision éprouvée. C'est grâce à elle que le génie de Mendeléev lui assura à très bref délai une des places les plus en vue parmi les métrologistes du monde entier.

Et si, dans toutes ses recherches scientifiques, Mendeléev s'en tenait au principe: étudier c'est mesurer tout ce qui est susceptible d'être mesuré et exprimé numériquement, les travaux de ses quinze dernières années font ressortir avec un éclat particulier l'idée directrice exprimée par lui dans un des ouvrages de cette période:

„La mesure et le poids sont les principaux instruments de notre connaissance de la nature".

Акад. Д. Рождественский

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ

1. Анализ атомных спектров и строения самих атомов начался в 1913 г., когда высказаны были постулаты Нильса Бора. Понимание молекулярных спектров и исследование основ строения молекул быстро двинулись вперед с 1921 г., как только Хейрлингер применил к ним те же постулаты Бора и в теории и на практике.

Бурное развитие этих двух отраслей привело к изменению самых основ понимания законов динамики, к волновой механике. В этом полном жизни кипении мысли творится теперь, в наше время, на переломе атомной и молекулярной спектроскопии то, что было предвидением и мечтой великих химиков недавнего прошлого.

Как соединяются атомы в молекулы?

Как и под действием каких сил одна молекула несется к другой, разрушает ее, распадается сама, и как, с образованием новых связей, вершится химическая реакция?

Что такое химические силы?

В ясном понимании, в детальной картине химических явлений — конец химического эмпиризма; вместо пробы в колбе и реторте — расчет и предвидение. Химик-математик — в роли решающей инстанции.

Уже во вторую половину прошлого столетия была поставлена такая, тогда еще смутная и отдаленная цель. Первый шаг к ее осуществлению сделан был творцом периодического закона элементов, Д. И. Менделеевым. Томы нужны, чтобы описать то, что достигнуто теперь, во что превратился периодический закон. Томы эти теперь, сегодня, написаны и всем известны. Короткий эскиз, который я имею сделать, может подчеркнуть лишь отдельные характерные моменты неожиданного изменения всего строя мыслей при повороте их в глубины и неопределенности волновой механики, может дать лишь намек на то, как теперь впервые начинает уточняться понятие о химических силах, и особенно вызвать ощущение, как тесно сплелись отныне, и уже навсегда, методы спектроскопии и химии.

Менделеев юношей, работая в Гейдельберге, в непосредственной близости к лаборатории Бунзена, пережил захватывающий момент открытия спектрального анализа. Мы видим в его „Основах химии“, что это

впечатление осталось на всю жизнь. Да и могло ли быть иначе? Впечатление молодости поддерживалось тем фактом, что один из предсказанных им элементов, галлий, был открыт при помощи спектрального анализа. А затем, кто, как не творец „периодической" системы, должен был проникнуться мыслью, что ее гармония связана с гармонией эфирных колебаний, гармонией спектральных аккордов?

И однако известно, что связь между спектрами и химизмом долго, чересчур долго, более полувека — не давалась ищущей мысли. И если основное ощущение неизбежности связи оправдалось, то туманный образ гармонии и аккордов, как русалка, более 50 лет завлекал ищущие умы от истинной дороги в безысходную топь: в ней схоронено много мыслей, много усилий, даже публично не высказанных и в печати никогда не выявленных.

Никто не мог ожидать, что привычная нам гармония, основанная на колебании струны, на уравнении Даламбера, на последовательности ряда натуральных чисел, на синусоидальной функции, окажется в противоречии с тем, что можно назвать отныне мировой гармонией.

Кратко это можно выразить так: квази-упругий электрон потерпел крах.

Волновая концепция после постулатов Бора вторглась с уравнением Шрёдингера властно и неодолимо. Она претворила в волны все: отныне электрон в атоме не только есть источник волны, как думали до краха, он сам не что иное, как стоячая волна в атоме; и ему присущая гармония — это гармония квадратов обратных чисел натурального ряда: водородный спектр со скоплением частот — линий — у границы спектра вместо музыкальной гаммы; и сложнейшие полиномы вместо синусоидальной функции.

Мы увидим, что волновой образ ныне стал также во главе теоретического химизма. Сегодня он уже дает контуры периодического закона, который для нас является сжатым выразителем химических законов взаимодействия атомов. Завтра — это уже предчувствуется — контуры станут яркой картиной. Наша цель в основных моментах проследить, как постепенно обрисовывались эти контуры, как система волновой механики завоевывала эмпиризм химический, и насколько она уже завоевала спектроскопический.

2. Но не забудем, что волновая механика, превратив электрон в волну, все же не лишила его свойства частички, и она не только разрешает, она велит трактовать его то под тем, то под другим видом.

Возьмем сначала вид частички и убедимся, как легко — чисто формально — построить периодический закон. Мы увидим далее, как трудно постигнуть его химическую значимость, если отказаться от интуиции химической эмпирики.

Сначала мы будем иметь дело просто с комбинациями целых чисел. Напомним обычный ход рассуждений. Мы строим атом за атомом, прибавляя заряд в ядро и электрон в наружную оболочку. Каждый атом подчинен своему уравнению Шрёдингера, написанному для соответственного

числа электронов. Мы верим, что точное решение уравнения Шрёдингера дало бы исчерпывающим образом все свойства атомов. Но точное решение недоступно. Мы пойдем постепенно, чтобы отчетливее видеть все завоевания теории и пока остановимся на самом грубом, первом приближении, пренебрегая взаимодействием электронов. Это решение совершенно формально характеризует каждый электрон в атоме тремя целыми — квантовыми — числами, соответственно его трем координатам. Мы пока не будем спрашивать о смысле этих целых чисел.

Далее, как известно, привлекается четвертое квантовое число, знаменитый спин σ, столь популярный у химиков, с тех пор как Лондон и Гейтлер указали на гомеополярную связь двух атомов, сопровождаемую комбинированием, как бы нейтрализацией, двух электронов с противоположными спинами, с обратными осями вращения. Спин — это момент вращающегося вокруг своей оси электрона, всегда одинаковый по своей абсолютной величине и равный либо $+{}^1/_2$, либо $-{}^1/_2$ (в атомных единицах). Но об этом речь впереди. Сейчас же нам важно лишь наличие четвертого, всегда одинакового, отличающегося лишь знаком, квантового числа.

В волновой механике самую существенную роль играет не менее знаменитый принцип Паули, который говорит, что не может быть двух электронов в атоме в одном и том же состоянии, т. е. с одинаковой четверкой квантовых чисел.

Прибавим сюда, что при решении уравнения Шрёдингера автоматически получается известное соотношение между первыми тремя квантовыми числами. Именно одно из них, главное — назовем его n — можно задавать совершенно произвольно (положительным). Так как далее придется много иметь дело с целыми числами, то для различения часто будем говорить, что электрон находится в оболочке или слое K, L, M..., если ему приписано число $n=1, 2, 3\ldots$ Мы увидим скоро, что чем меньше n, тем меньше потенциальная энергия электрона, и потому вообще электрон стремится занять место с наименьшим возможным n. Если бы не принцип Паули, то все электроны набились бы в оболочку K. Но принцип Паули этого не позволяет, как сейчас будет показано на схематической таблице, и заполнив все возможные места в K, электроны поневоле начинают толпиться в L, получая квантовое число $n=2$. По заполнении L, они уже идут в M, и так далее.

Второе число — l — может иметь все произвольные (положительные) значения, не превышающие только числа $n-1$, на единицу меньшего, чем главное квантовое число. И в данном случае, если $l=0, 1, 2, 3\ldots$ называем электрон s, p, d, $f\ldots$ Кроме того введем символ, вполне ясный из следующего примера: если имеем два электрона с $n=2$, $l=0$ и 6 электронов с $n=2$, $l=1$, то это обозначим так: $2s^2\ 2p^6$.

Третье квантовое число m в свою очередь может иметь любое отрицательное или положительное значение, не превышающее по абсолютной величине второго квантового числа l.

Этого достаточно, чтобы разбить электронную атмосферу атома на оболочки K, L, M... и сосчитать число электронов в каждой оболочке, если условиться брать для каждого электрона как можно меньшее n.

Действительно, зададим $n=1$, тогда непременно $l=0$, $m=0$, и принцип Паули дозволяет только два электрона с $\sigma=\pm{}^1/_2$. Возьмем следующие электроны, начиная с третьего, с $n=2$; тогда l может быть равно 0 и 1; переберем все возможные m при каждом из l и все возможные σ при каждой из m. Все это сделано на следующей схематической таблице, где подсчитано число возможных электронов в каждом слое.

Схема образования оболочек K, L, M...

	n	l	m	σ	Число электронов	
K . . .	1	0	0	$\pm{}^1/_2$	2	$2=2\times1^2$
L . . .	2	0	0	$\pm{}^1/_2$	2	$8=2\times2^2$
		1	$\pm1, 0$	$\pm{}^1/_2$	6	
M . . .	3	0	0	$\pm{}^1/_2$	2	$18=2\times3^2$
		1	$\pm1, 0$	$\pm{}^1/_2$	6	
		2	$\pm2, \pm1, 0$	$\pm{}^1/_2$	10	
N . . .	4	0	0	$\pm{}^1/_2$	2	$32=2\times4^2$
		1	$\pm1, 0$	$\pm{}^1/_2$	6	
		2	$\pm2, \pm1. 0$	$\pm{}^1/_2$	10	
		3	$\pm3, \pm2, \pm1, 0$	$\pm{}^1/_2$	14	

Не входя в детали, укажу лишь на результат: число электронов в каждом слое равно $2n^2$. Если бы действительно электроны подчинялись только этим еще не осмыслившимся для нас правилам, то в строящихся атомах образовывались бы одна за другой оболочки K, L, M...

Это уже похоже на периодический закон. Числа электронов в оболочках K, L, M, N... равны 2, 8, 18, 32... Но периодичность закона еще только в зародыше, и дальше двигаться уже нельзя, оставаясь только при кабалистике целых чисел. Однако поразительно, как чистый формализм, только внешний вид уравнения, комбинаторика целых чисел, просто и легко, будто волшебством, вдвигает нас в центр событий.

Но теория еще пока бессильна, даже во втором, единственно возможном приближении, и здесь неизбежно вступает на сцену спектроскопический эмпиризм, заменяя собой — огромный шаг вперед — эмпиризм химический. Поэтому квантовые числа нужно одеть в плоть и кровь, дать им физическое значение, так как спектроскопическое измерение должно быть измерением чего-то конкретного.

n — определяет энергию электрона.

l — дает орбитальный момент его количества движения [в атомных единицах $(h/2\pi)$] при вращении вокруг ядра.

m — проекция этого момента на твердое направление. Поэтому это число всегда меньше l. Его иногда называют магнитным числом.

Значения эти и целочисленность их проверяются на прямом опыте. Нет дисциплины более проверенной экспериментально, чем волновая механика. Погружаться в ее таинственные глубины без прямого указания эксперимента не только опасно, — просто бесплодно. Величина m — целочисленное пространственное квантование — демонстрируется отклонением атомного потока частичек в неоднородном магнитном поле по методу Штерна и Герлаха. Ведь механический момент твердо связан с магнитным (магнетон Бора).

Целое число n мы проверим многократно на спектроскопических измерениях. Его значение ясно из формулы

$$-E = \frac{Z^2}{n^2} = \frac{\nu}{R}$$

для энергии электрона E, выраженной в подходящих атомных единицах (ридбергах) при заряде ядра в Z элементарных единиц. И мы сразу видим, что оболочки $K, L, M\ldots$ — это слои электронов быстро убывающей в 4, 9, 16... раз энергии. Мы сразу вспоминаем также, как широко расставлены в спектре и следовательно различны по энергии группы K, L, $M\ldots$ линий спектра в рентгеновой области. Наконец, мы сразу начинаем понимать условие: n должно быть как можно меньше. Это значит: минимум энергии для электрона, самый глубокий внутренний его уровень. Принцип Паули мудро распределяет электроны: мало внутрь (n малое) и все больше — в наружные слои. Здесь первый этап ясно осознанной теории, он соответствует точному решению задачи двух тел.

В таком точном виде формула выражает энергию единственного электрона или в атоме водорода, если заряд ядра равен одному элементарному заряду ($Z=1$), или в атоме многократно ионизованном, лишенном всех электронов кроме одного, с зарядом в ядре $Z=2, 3\ldots$, как в атомах HeII, LiIII, BeIV, BV, CVI. Если мы извлечем квадратный корень из всех трех членов равенства

$$\sqrt{-E} = \frac{Z}{n} = \sqrt{\nu/R} \qquad (1)$$

и нанесем на чертеже (таблица между стр. 70 и 71) $\sqrt{-E}$ по абсциссам, а Z по ординатам вниз, то получим сразу идеальную прямую линию, тангенс угла которой с осью абсцисс точно равен 1, так как здесь $n=1$, если соответственно выбраны масштабы. У нас на чертеже масштабы выбраны иначе, но ясно, что n легко вычислить по наклону прямой линии, если масштабы известны.

Но как получены эти величины $\sqrt{-E}$ для прямых чертежа? Ответ в правой части формулы. И здесь мы переходим к спектральным измерениям.

3. Известно, что по второму принципу Бора частота колебаний, соответствующая спектральной линии, определяется разностью энергий электрона в двух его состояниях, разностью двух термов. Известно, что задача спектроскописта состоит в том, чтобы разбить спектр на серии, найти границы их и вычислить термы, из которых каждый знаменует (ей пропорционален) энергию электрона в некотором состоянии. Разысканный же в конце концов наибольший из термов, соответствующий наименьшей (отрицательной) энергии, означает терм — состояние самое прочное, нормальное, всегда свойственное атому.

Пятнадцать лет тому назад эти истины, тогда боевые, заполнили целый мой двухчасовой доклад, который тоже ставил темою строение атома. Теперь это — техника спектроскописта, всем известная, привычная, и я лишь в двух словах напоминаю ее, чтобы разъяснить значение чертежа и условиться о терминах.

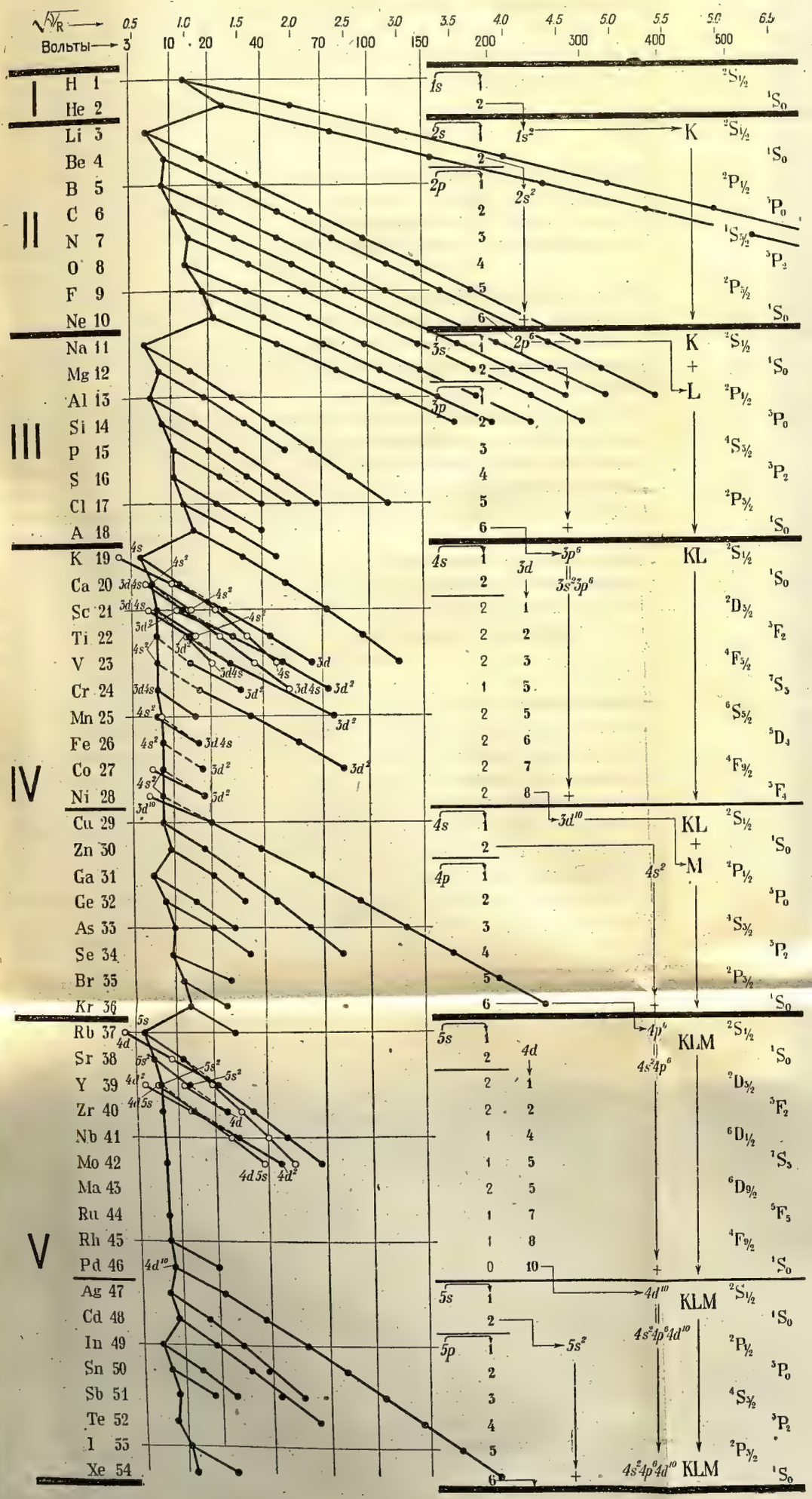
Каждая точка на чертеже плод длинного, подчас многолетнего анализа одного спектра. Из всего спектра использован в нем только один, получающийся в конце анализа наибольший терм ν нашей формулы, и величина ν/R (R это всем известное, наиболее точно измеренное в физике число, постоянная Ридберга) дает энергию в атомных единицах или, что то же, потенциал ионизации атома. Атомная же единица энергии это 13.53 вольт — потенциал ионизации атома водорода, энергия его самой внутренней, устойчивой орбиты.

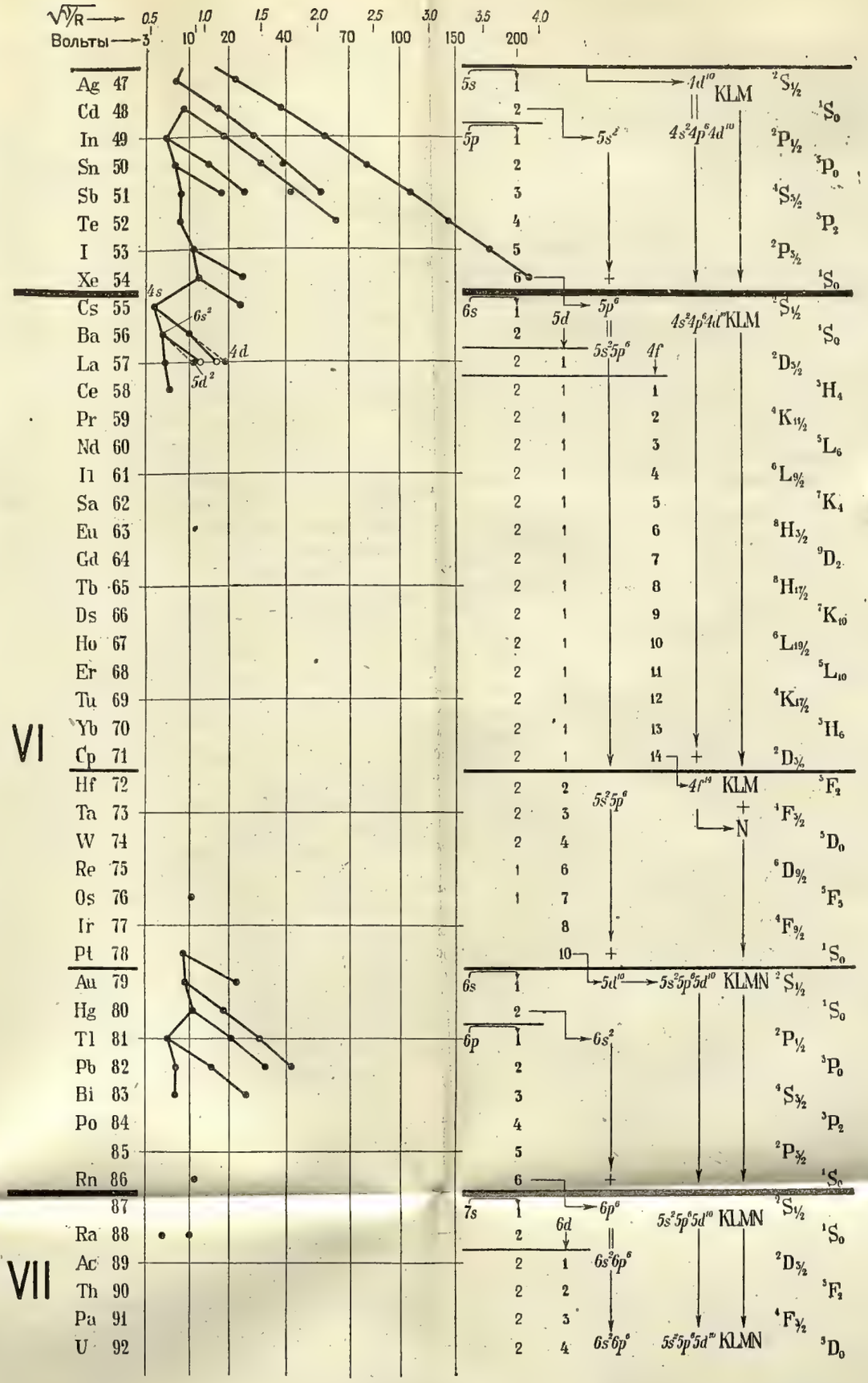
На чертеже по оси абсцисс нанесены величины $\sqrt{\nu/R}$, чтобы применить метод изоэлектронных прямых, так называемых прямых Мозеле.

Объяснение чертежа и обозначения на нем даны непосредственно под ним. Здесь же мы остановимся на значении изоэлектронных прямых и на методе их получения.

Для этого использованы спектры не только нейтральных атомов, но и весь огромный материал, накопленный за последние годы в вакуумной спектроскопии крайнего ультра-фиолета по исследованию атомов, лишенных одного, двух, трех, до восьми электронов. Против названия атома и числа электронов в его нейтральном состоянии справа на чертеже отложены полученные спектроскопически корни из ионизационных потенциалов последовательных ионов; например, первая, вторая и т. д., наконец, шестая точки для кислорода соответствуют ионизационным потенциалам нейтрального атома, его восьмого электрона; далее иона OII, его седьмого электрона, и так вплоть до иона OVI, его третьего электрона. Соединяя первую справа точку атома, например, O, со второй следующего снизу F, третьей еще ниже Ne и так далее вплоть до восьмой точки Si, мы получаем изоэлектронные кривые, кривые для одного и того же по счету электрона, например восьмого, если мы начинаем от кислорода, и следим

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ
ИЗОЭЛЕКТРОННЫЕ КРИВЫЕ
ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ





K, L, M... слои с главным квантовым числом $n = 1, 2, 3...$; *s, p, d, f...* электроны с моментом количества движения $l = 0, 1, 2, 3...$; *S, P, D, F...* орбитальный момент кол. дв. атома $L = 0, 1, 2, 3...$; s спиновый момент кол. дв. атома; J общий момент кол. дв. атома, равный величинам от $L + s$ до $L - s$ через единицу; число этих величин, равное $2s + 1$ = мультиплетность уровня. — Общий символ атома $2s+1L_J$; $2s$ равно числу свободных, неспаренных электронов. — Символ $2p^6$ и т. п. означает 6 электронов с $n = 2$ (в слое L) и с $l = 1$. — Состав слоев

$K \to 1s^2$; $L \to 2s^2\,2p^6$; $M \to 3s^2\,3p^6\,3d^{10}$; $N \to 4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{14}$...

Чертеж дает изоэлектронные кривые для величин $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$, но под шкалою этих величин нанесена шкала ионизационных потенциалов в вольтах, к которой относятся вертикальные штрихи сетки. Черные точки — ионизационные потенциалы, кружки дают энергиюуровней, необходимых для проведения изоэлектронной кривой состояния, в которую входит хотя бы один ионизационный потенциал. — Правее схема построения групп и слоев в атоме; жирный шрифт относится к последнему электрону в нейтральном атоме. — Два крайних направо столбца дают общий символ атома.

Некоторые точки, а равно и некоторые детали в схеме построения (особенно группы $5d$) не достоверны.

за его судьбой при возрастании заряда Z последовательно на единицу, следим за его историей погружения внутрь атома, так как то, что вне электрона, снаружи, почти не влияет на его судьбу.

Опыт говорит, что изоэлектронные кривые почти точно приближаются к прямым. Это значит, что вообще сложное действие на данный электрон всей тучи электронов в атоме, кроме данного, в первом грубом приближении сводится только к заслонению ядра, к уменьшению заряда Z на некоторую величину a, так что вместо формулы для одноэлектронных атомов мы имеем теперь:

$$\sqrt{\nu/R} = \frac{Z-a}{n}, \qquad (2)$$

но попрежнему закон: тангенс угла прямой равен n — остается неизменным, и мы можем измерить n, проверяя тем самым основной закон цельного квантового числа. В этих законах мы имеем уже — пока чисто экспериментальное — предвосхищение второго приближения. Уже мы коснулись задачи многих тел.

Двигаясь за прямыми, мы видим образование периодического закона.

Первые два электрона дали первый период. Здесь по схеме и на чертеже $n=1$, $l=0$, $m=0$, и оба электрона отличаются лишь спином.

Далее резкое изменение наклона: n от единицы изменяется к двум — начинается второй период восьми электронов $2s^2 2p^6$, слой L. Направо можно следить за постепенным заполнением самых внешних, единственно важных для спектроскописта и химика электронных оболочек: там — запись квантовыми числами того, что читаем на изоэлектронных прямых и извлекаем из общих квантовых правил, иллюстрированных на таблице.

Снова резкое изменение наклона, и начался III период. Уже заполнен слой L, и электроны идут в слой M.

Но здесь и начинается неожиданное с точки зрения квантовых чисел. Уже постройка слоя M не идет дальше гладко. Мы видим резкие разрывы по всему чертежу — их шесть (хотя шестой спектроскопически еще не получен между атомами 86 и 87) и они определяют 7 периодов, в том смысле этого слова, какое ему дал Менделеев.

Что означают эти разрывы?

Возьмем хотя бы второй. Вот атом натрия и его самый внешний 11-й электрон. Он стоит перед такой постройкой из электронов, что слишком легко выскакивает из атома: первая точка *Na* совсем слева, ионизационный потенциал ее очень мал. А второй снаружи его электрон десятый — его точка ненормально совсем направо, его ионизационный потенциал очень велик. Этот электрон следовательно входит в крепкую восьмерку электронов $2s^2 2p^6$. Так мы читаем на чертеже, и следовательно так говорит спектроскопия. И далее всюду изоэлектронная прямая 10-го электрона, завершающего восьмерку, стоит над срывом потенциала ионизации. Очень крепкая, трудно разрушаемая конфигурация эта восьмерка, а наружу мало действенная, инертная. Так говорит тоже спектроскопия.

У каждого разрыва, шесть раз, то же самое.

Центр тяжести переместился. Пятнадцать лет тому назад, когда в вакуумной области спектроскопии далекого ультра-фиолета работы почти не начинались, когда об изоэлектронных прямых наружной оболочки ничего не знали, — эти разрывы, определяющие начала периодов, задавала химическая интуиция. Тогда спектроскопистам заявляли „так говорит химия".

Если бы сейчас я мог сказать: „так говорит математика", это значило бы, что все вопросы решены и понятны. Этого еще нет. Однако, большой кусок дороги проделан: химический эмпиризм заменен спектроскопическим. Именно последний заявляет, что перед каждым разрывом стоит инертный и вместе с тем неразрушаемый атом, не связывающийся своими малыми внешними силами с другими атомами, следовательно газ, и газ инертный.

А химия, а действительность отвечают согласием.

Кроме того изоэлектронные кривые, например 10-го электрона, говорят, что это свойство неразрушимости, инертности принадлежит не атому, а определенной оболочке, слою.

Мы увидим далее, что теоретически эти разрывы могут быть предвычислены только для первого периода, только для атома гелия. Следовательно спектроскопическая эмпирика здесь еще не завоевана теорией.

4. Разрывы уже требуют нарушения той гладкой постройки слоев, которую выше наметил квантовый формализм, и таким образом мы получаем первый, еще бледный абрис периодического закона. Он завоеван, если можно так выразиться, чрезвычайно дешево: никаких сложных вычислений, решена только задача двух тел. Уравнение Шрёдингера хотя и было поставлено для многоэлектронного атома, при отказе от взаимодействия между электронами, фактически равносильно простой задаче атома водорода. Одна простенькая формула, где даже не использованы числа l и m. Зато абрис периодического закона, пока полученный, есть лишь скелет, бледный фантом. В эту глину нужно вдохнуть дыхание жизни, сначала спектроскопической, а потом химической.

Оно — это дыхание — было угадано, как почти все в строении атома, угадано по частям и весьма многими. Но окончательно и в простейшей форме — Рёсселем и Саундерсом вскоре после того, как Юленбек и Гоудсмит открыли вращающийся электрон. Затем оно было чисто феноменологически развито до крайних пределов Гундом. И наконец Слетер показал, что оно является систематическим вторым приближением решения уравнения Шрёдингера, уже несколько учитывающим взаимодействие электронов. Главнейшим толчком здесь было одно из самых плодотворных открытий Гейзенберга — принцип обмена, чисто квантового взаимодействия электронов или, как его называют, резонанса.

Здесь волновая механика научилась давать достаточно точные решения задачи трех тел, которых тщетно добивалась старая квантовая теория; научилась также намечать основные принципы решения задачи многих тел.

Они вообще весьма грубы, эти решения, кроме случая трех тел, но они дают основные квантовые законы, которые мы называем законами спектроскопической систематики.

Взглянем на основные черты спектроскопической систематики, на ту спектроскопическую жизнь электрона, которая явится источником жизни химической и которая расцветит электроны в атоме самыми живыми, быть может слишком пестрыми красками.

Каждый электрон в атоме вращается вокруг ядра и вокруг самого себя, имеет свой орбитальный момент l и свой спин σ. Он — волчок в своем движении вокруг ядра и волчок сам по себе, по своей природе. Этих волчков в атоме десятки, до 92 орбитальных и 92 спинов в самом трудном случае. Они взаимодействуют электрическими и магнитными силами, как-то друг около друга процессируют, наклоняются, суммируются в один общий — и неизменный во времени, согласно законам механики, — момент вращения. Задача подавляющей сложности для обычной механики.

Волновая механика прежде всего вносит желанную простоту. Она уже видна, эта простота, в тех правилах квантования, которые приведены выше. Возьмем, например, группу p^6 электронов в одном слое и применим к ним принцип Паули, по которому для каждого электрона возможна только неодинаковая пара чисел m и σ, так как уже для всех одинакова другая пара: n (один и тот же слой) и l (все электроны — p электроны). Как видно в табличке, только одним способом можно написать схему распределения чисел m и σ по всем шести электронам, и сумма всех m необходимо равна нулю, равно как и сумма всех σ необходимо равна нулю.

Схема группы p^6

n одинаково; $l=1$; $m=\pm 1$ или 0; $\sigma=\pm\frac{1}{2}$

№ эл.	1	2	3	4	5	6	
m	$+1$	$+1$	0	0	-1	-1	$\Sigma m=0$
σ	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\Sigma\sigma=0$

Следовательно в оконченной группе, в этой, и также в любой другой, s^2, p^6, d^{10}, f^{14}... суммарные моменты, как орбитальный, так и спиновый, равны нулю. Радикальное упрощение, которое мы сразу увидели с помощью принципа Паули. Но оно следует и без него, непосредственно из основного уравнения. Все волчки так хитро складываются и взаимно нейтрализуются, что группа целиком уже не выставляет наружу своих магнитных сил, и в электрическом отношении тоже теряет выступы и отроги, именно важные для активности — становится сферически симметрической, гладкой, сохраняя наружу лишь свойство нейтрализовать действие заряда ядра.

Она напоминает давно забытый атом Дж. Томсона с объемным его зарядом. Но об этом далее. Такие законченные группы, лучше сказать слои оболочки, как видно из чертежа, одна за другой сходят по мере образования внутрь атома. А так как и в глубине их моменты остаются равными нулю, то они вовсе выходят из игры. О них может забывать химик всегда, а физик — почти всегда. Хотя можно вызвать духов и из глубины или резко врываясь сюда снаружи электроном (рентгеновы лучи), или прислушиваясь — резонансом на внешний электрон — как жужжит электрон внутри (нарушение правильности серии).

Спектроскописту, а химику и подавно, нужно рассматривать лишь незавершенные группы и то еще с упрощением вдвое, которое опять легко постигнуть без всяких доказательств: ведь недостаток одного волчка в заполненной группе все равно что прибавление такого же волчка с обратным знаком момента, раз в сумме вся группа дает нуль. Таким образом вообще нужно рассматривать чаще всего комбинацию не более 3 электронов, 3 раза — не более 5 и один раз — не более 7.

И тут вновь и вновь нас поражает, как формально быстро и легко волновая механика решает и упрощает вопросы, и почти нельзя отделаться от мысли, что эта простота должна была бы быть самоочевидной, ясной, а не трудным решением сложного уравнения, если бы мы только умели подойти к вещам с правильной стороны.

Волновая механика дает правила, как складывать моменты волчков в не готовых еще, строящихся группах.

Вот кратко эти три правила:

а) Нужно геометрически сложить орбитальные моменты самым разнообразным способом, так что возможные суммарные моменты L (большие буквы S, P, D... если суммарный момент 0, 1, 2...) могут изменяться на единицу от наименьшей до наибольшей величины. И каждый из суммарных моментов символизирует отдельную спектральную серию из многих термов, однозначно характеризуя взаимодействие и наклон орбитальных волчков друг относительно друга.

б) То же самое нужно сделать со спинами, получая возможный суммарный спин S от 0 или $\frac{1}{2}$ до наибольшей величины через единицу, что характеризует взаимодействие спиновых волчков.

в) Наконец, характеризуя взаимодействие суммарных моментов, орбитального L и спинового S, нужно сложить их геометрически, перебирая все $2S+1$ значения от $L-S$ до $L+S$. Получается $2S+1$ членов одного мультиплетного терма серии, — например, два члена желтого натриевого дублета. Таким образом через сложение этих двух моментов образуется момент J всего атома в данном состоянии. Состояние наименьшей энергии, устойчивое состояние, записывается для всех атомов сложным символом $2S+1L_J$ в двух крайних справа столбцах чертежа: у орбитального момента L налево наверху записано мультиплетное число $2S+1$ и на-

право внизу окончательный момент J. Число наверху налево (без единицы, $2S$) будет много занимать нас далее — это число не нейтрализовавших свои спины, свободных или, как часто их называют, неспаренных электронов.

В этих правилах мы видим чрезвычайную сложность и притом самого неприятного, формального характера. Из-за нее многие химики, да и физики, не любят заглядывать в спектроскопию. Для чего она? Да и правильна ли она? А вот для чего:

Когда Гунд довел до конца всю указанную хитроумную комбинаторику, он уже легко по всем правилам сложил для каждого из ионов редкоземельных элементов все волчки, иначе говоря все магниты, так как каждый электрический волчок есть магнит. Тогда парамагнитизм всех 14 ионов, обусловленный строящейся глубоко внутри оболочкой $4f$, определился в числах, в точности таким, каким его дает измерение, и притом сразу, без всяких вычислений. Это ли не блестящее подтверждение, торжество всей спектроскопической систематики?

5. Но такое же торжество мы видим непрерывно, хотя быть может не так ярко, при гладком и стройном анализе сложнейших спектров, часто состоящих из многих сотен линий. Уже не представляет трудности узнать, как результат анализа, в каком квантовом состоянии находится внешний электрон и следовательно заполнить те столбцы, которые тянутся в правой части чертежа, — следя таким образом за всеми перипетиями образования периодического закона.

Отметим некоторые из них. Прежде всего мы пять раз имеем группу повторяющихся символов в двух крайних правых столбцах чертежа, когда пять раз образуются восьмиэлектронные оболочки s^2p^6 благородных газов. Тождество символов влечет за собою тождество комбинаций всех волчков, всей конструкции данной внешней образующейся оболочки. Влечет ли оно за собою и тождество химических свойств, о которых пока мы ничего не говорили, так как условились не пользоваться химической эмпирикой? Оставим этот вопрос пока открытым, мы далее коснемся его.

Обратим внимание также на то, что крепкие и инертные, как мы говорили, оболочки редких газов образуют завершенные группы, на что указывают и их символы $^1S_0$, — все моменты равны нулю. Таким образом они как бы дважды — большим ионизационным потенциалом и нулевым моментом — ограждены от связи с внешним миром, и эта двойная ограда существенна, так как тут же рядом мы видим еще завершенные оболочки s^2 с символами $^1S_0$, которые, конечно, связаны гораздо менее крепко, как с первого взгляда говорит чертеж.

Я не буду приводить перед специалистами подробности свойств периодического закона. Нам достаточно в существенных моментах оценить участие теории, спектроскопической эмпирики, химической интуиции. Но еще на одном месте чертежа я позволю себе остановиться. Это именно 19-й электрон, который тем и знаменит, что здесь впервые Бор показал —

это уже было давно, — как врывается постройка слоя $3d$ в начавшуюся преждевременно постройку $4s$, и создал электронную картину периодического закона, частью на спектроскопической эмпирике, частью на химической интуиции, от которой мы теперь считаем возможным отказаться.

Наша кривая 19-го электрона разбивается на две, и здесь мы впервые встречаемся с тем фактом, что изоэлектронные кривые потенциалов ионизации не должны всегда совпадать с кривыми одинаковых состояний, а только последние могут подчиняться уравнению (2). Следовательно всякая неправильность в наших кривых, например изгиб влево, указывает на переход с одной кривой состояния на другую. На нашем чертеже сплошной линией проведены кривые состояний $4s$ и $3d$, их соединяет пунктир и, следуя за пунктиром, мы видим, как электрон, отправляясь в глубь атома, перепрыгивает с первой кривой на вторую из состояния $4s$ в состояние $3d$. Точно также история 20-го атома заключается в переходе с кривой $4s^2$ на кривую $4s\ 3d$ и далее на кривую $3d^2$. Это значит: по мере увеличения заряда в ядре сначала 19-й электрон переходит в слой $3d$, а за ним и 20-й. В этих и других переходных d-элементах, которые с запозданием строят свои оболочки $3d$, $4d$, $5d$, $6d$, а также в f-элементах — редкоземельных, в глубине образующих слой $4f$, чертеж особенно живо должен иллюстрировать полную летопись всех электронов по мере опускания в глубины атома и тем служить подлинным выразителем построения периодического закона.

Разумеется возможности применения упрощенной формулы (2) быстро наступает конец. Изоэлектронные кривые мало удаляются от прямых, но вычисленное по их наклону число n перестает быть целым числом. Конфигурации электронных оболочек, захождение электронов внутрь, все это слишком сложно, чтобы можно было довольствоваться столь простой схемою, какая привела нас к формуле (2). И тем не менее изоэлектронные кривые в этом отношении уже сделали свое важное дело, наметив схему квантования главного квантового числа, как впервые у Мозеле для внутренних электронов, для рентгеновых лучей, затем в известных чертежах Бора и Костера, так, наконец, здесь для внешних электронов до их отправления внутрь.

Мы видим теперь, что наш чертеж представляет сопоставление чертежей, собранных у Гротриана для критических мест периодической системы и, кроме того, все большое количество данных об ионизационных потенциалах остальных атомов. Именно во всей полноте материала, для всех элементов и развернутый в общую широкую схему, он разительно иллюстрирует периодический закон.

Для нас сегодня чертеж кроме того особенно ценен тем, что дает также представление о размерах сделанной работы. Не забудем, что перед наукою стоит задача исследовать не 92 спектра цельных атомов, а вместе с лишенными многих электронов около 700. Ведь каждый электрон может явиться не менее, чем в восьми стадиях своего существования — и даже до 11 в редкоземельных элементах — прежде чем быть похороненным

в глубинах атома. И в каждой стадии он дает новый спектр. Обратим внимание на то, что вторая половина чертежа является почти девственной. Редкоземельные элементы, например, едва задеты исследованием. Но все же около 200 спектров уже разобрано, и самое захватывающее открыто. Главные направления намечены. Теперь спектроскопия ищет и находит новые пути в анализе молекул. Они быстрее ведут к конечной цели, чем детальная обработка уже ясно определившейся задачи анализа атомов.

И вот теперь мы видим, что в общих чертах, во всех главных деталях атомы построены. Периодический закон предстал перед нами во всем своем своеобразии.

Волновая механика — уравнение Шрёдингера — указывала общие положения своими принципиальными постановками и приближенными подсчетами. Спектроскопическая эмпирика давала точнейшие ответы. Она выявила эти, определяющие периоды, разрывы, которые теория еще не может вычислить. Она уточнила все квантовые числа в правых столбцах чертежа, и, наконец, она накопила огромный материал сотен чисел для уровней энергии каждого атома, тех сотен чисел, которые дают сотни линий в его спектре. Они пока еще лежат втуне, эти числа, но, конечно, таят в себе сотни тончайших деталей строения атомов. Грандиозная работа еще предстоит математикам, чтобы извлечь эти детали. Она уже началась в первых смутных очертаниях вычислениями Хартри и его школы, в нее немало внес и наш ученый В. А. Фок.

И действительность, и перспективы наши — самые радужные. И быть может периодический закон рисуется нам гораздо более яркими красками, чем его представляли химики, так как никогда не спускались они в такие глубины атома.

Но удовлетворяет ли нас этот его аспект?

Нет. Потому что нет еще в нем того главного, что определило закон для Менделеева. Нет валентностей, нет химизма. Наш атом — только спектроскопический.

Удастся ли волновой механике овладеть образом химизма, принципами взаимодействия атомов так, как она схватила образ одного атома?

Только в самые последние годы выяснилось, что волновой аспект волновой механики как бы специально приспособлен, предопределен, чтобы создать эти образы — образы сил химических.

Но известно, что вначале мысль пошла по иному пути. На почве чисто ионных построений, на почве исключительно закона Кулона, опираясь на представления крепких, инертных замкнутых оболочек, знаменитой восьмерки редких газов, и не используя дальше иным образом принципы волновой механики, оказалось возможным, по почину Косселя, развернуть огромную программу. Она охватила и вопросы валентности, и принципы построения кристаллов, величину и поляризацию ионов, образование комплексных соединений, дипольные моменты, и многое, многое, вплоть до строения молекулы.

И тем не менее не здесь главное русло, по которому течет концепция химических сил. И в этом кратком эскизе лучше более ярко осветить новый, еще недлинный, но влекущий за собою путь волновых представлений, чем останавливаться, пусть даже кратко, на электростатической теории, тем более, что на последней мы все воспитались, и ее достижения живы в воображении каждого. Мы увидим, что ионные представления вероятно войдут в круг волновых представлений как частный случай.

6. Замечательно, что до сих пор уравнение Шрёдингера служило нам очень своеобразно. Когда мы решаем, например, уравнение Даламбера для ограниченной струны, то математические символы в точном выражении воспроизводят утверждение: „струна колеблется и образует узлы". Сущность процесса сосредоточена в слове „колеблется". Форма уравнения дает узлы, целочисленные отношения, нашу человеческую гармонию.

В нашем разборе решения уравнения Шрёдингера мы сначала остановились на форме. Сущности процесса мы до сих пор не касались; мы не знаем, что̀ именно „колеблется" ... И тем не менее мировая гармония уже обнаружилась в своеобразии периодической системы элементов. Что такое положение возможно, что оно не антилогично, показывает знаменательный факт: при открытии уравнения Шрёдингера целых полгода не знали, что̀ „колеблется". А это „колеблющееся нечто" послужит далее, чтобы символизовать самые странные силы — химические силы.

В самом начале своего творчества, в 1871 г., Менделеев писал: „... тогда конечно химия будет в состоянии оставить гипотетическое поле статических представлений, господствующих в ней ныне, и тогда явится возможность подчинения ее динамическому направлению, уже сотль плодотворно примененному к изучению большинства физических явлений".

Волновая механика дает неожиданную и беспримерную возможность осуществить — почти так можно выразиться — динамику в статике, используя одновременно аспект частички-волчка и аспект стоячей волны. И этот, непривычный для нас, математический аппарат вполне отвечает странному механизму химических сил, который, только благодаря укоренившейся с ученических лет привычке, не поражает нас ежечасно.

Точно щипцами, один атом схватывает другой и держит его, держит на определенном расстоянии, с ним не смешиваясь, отталкивая его при большем приближении, и все же образуя с ним одно целое — молекулу. Строгий выбор в действии — другая особенность химических сил. Но главное их своеобразие — способность схватывать точно определенное число атомов, как будто в атом вделано определенное число крюков, на которые можно навешивать с ними соединяющиеся атомы, пока не превзойдено число крюков. Еще более поражает, что эти крюки по какому-то плану расставлены, вытянуты в определенных направлениях. Наконец, когда уже все крюки-валентности насыщены, то все же сверх этого продолжается общее притяжение молекул так называемыми силами фан-дер-Вальса.

Все это разнообразие проявлений — какое силовое поле может его описать?

За эту задачу берется волновой аспект волновой механики. Он создает новые понятия, новые типы сил, возбуждая в нас и недоверие глубоко чуждыми для нас приемами, и подчас почти мистическое чувство, когда внезапно открываются в нем возможности, которые как будто специально приспособлены для описания этих странных сил.

От аспекта частички-волчка мы теперь не только отказываемся как от бесполезного, мы его отметаем как вредный. И это сделать тем более правильно, что мы им пользовались до сих пор незаконно. Не произвольно можно выбирать аспект волны или частички, и во всяком случае не здесь, в атоме, может иметь место последний. Но не следует думать, что мы до сих пор совершали преступление. Понятие частички так близко электрону, что вольно или невольно им пользуются все. Самые суровые и абстрактные квантисты рекомендуют употреблять образы старой теории Бора как рабочую гипотезу для живости речи. Переходя к волновому аспекту, мы заменим слово „волчок" словами „момент количества движения" и тем облегчим себе возможность откинуть понятие об орбите, связанное с понятием о частичке; но все формальные, отмеченные нами до сих пор, достижения теории и все обозначения остаются.

То „колеблющееся нечто", о котором только что была речь, теоретики *вынуждены* были признать абстрактным понятием. Это не смещение струны, функция координат времени, стоящая как неизвестная величина в задаче Даламбера о струне. Это — „вероятность смещения". Колеблется „вероятность", и интенсивность колебаний — квадрат амплитуды волны, бегущей или стоячей, — и есть „вероятность электрону быть в данном месте". К этой абстрактности мы уже несколько привыкли. Но все же нужно иметь представление о том, как может возникнуть самый разговор о вероятности. Думается, что положение несколько облегчится следующим намеком, хотя бы не совсем верным, даже быть может совсем неверным. Пусть существует некое мифическое уравнение движения всех электронов, заключающее абсолютную истину; его сложность так велика, что человеческим существам оно недоступно; но частичное среднее его по времени уже может быть выражено математическими символами. Тогда можно хотя бы туманно представить себе, что при бешено быстром вращении вокруг ядра кратковременное пребывание электрона, малая его вероятность, учитывается как малая в среднем по времени плотность в данном месте. А сумма вероятностей, всегда равная единице, т. е. уверенности, есть интеграл от плотности, весь заряд электрона, таким образом, растянувшийся в объемный образ; в атоме этот образ знаменует стоячую волну, как показывает форма уравнений. Это, должно быть неверное, объяснение не имеет значения при вычислениях и потому не опасно. Оно заменяет собою либо простой формальный отказ от вывода основных понятий, либо объяснение настолько „философское", что целесообразность его сомни-

тельна. Мы далее будем трактовать уравнение Шрёдингера как данное; то, что в нем колеблется, как называемую его собственную функцию, как стоячую волну; или даже просто будем говорить об электроне, как о стоячей волне. Нередко туманный образ электрона называют даже „облаком“, поскольку нужно подчеркнуть не существование узлов, но расплывчатость контуров.

Возьмем сначала для простоты водородный атом с одним электроном, с орбитальным моментом l, равным нулю, а следовательно и магнитным числом m, также равным нулю.

Какова здесь стоячая волна?

Прежде всего, при этих условиях, она имеет сферическую симметрию, так что изменение существует только в радиальном направлении и по всем радиусам одинаково. Во-вторых, плотность заряда такова, что равна нулю в центре координат и на бесконечности (узлы), максимальна (пучность) на расстоянии полу-онгстрема и необычайно быстро убывает, начиная от максимальной величины. Но все же — это нам важно — она нигде не равна нулю: электрон бывает сколь угодно далеко от ядра, но чрезвычайно редко.

Эта картина получается при числе $n = 1$. Если оно больше на единицу, появляется один узел, между нулем и бесконечностью, и две пучности, и т. д. И вот к этому нейтральному атому водорода будем издали приближать протон. Как бы далек ни был этот протон, все же рано или поздно электрон водородного атома нащупает его, именно потому, что плотность электрона нигде в точности не равна нулю. Раз электрон нашел ядро, пришел с ним в связь, уже мы имеем атом при втором ядре, а первое остается обнаженным протоном. Ясно, что в аспекте частички электрон будет обмениваться ядром, энергия будет переливаться взад и вперед от одного ядра к другому, произойдет так называемый резонанс. В аспекте же стоячей волны один электрон образует сложную стоячую волну, опять со своими узлами и пучностями около обоих ядер.

Результат для нас сейчас будет ясен. Но сначала поставим в отдалении не протон, а еще один цельный нейтральный атом водорода. Ведь и в этом случае электрон первого ядра найдет второе, а электрон второго — первое; должен происходить обмен электронами и энергиями: опять резонанс. Это и есть наиболее конкретный случай взаимодействия, который ведет к силам нового типа. На нем исключительно мы и остановимся, так как связь одним электроном или тремя электронами не так крепка и не так типична, как связь двумя. Анализируя связь двух атомов водорода, в которой участвуют два электрона, Лондон и Гейтлер нашли впервые эти новые, химические по существу силы, точный аналог тех сил, которые впервые Гейзенберг выявил между двумя электронами одного атома гелия.

Решение уравнения Шрёдингера — для двух атомов, но все еще во втором приближении — показывает, что между двумя атомами действуют следующие силы.

1. Во-первых, два ядра — протоны — отталкивают друг друга чисто классическим образом.

2. Во-вторых, каждый электрон притягивается протоном соседнего атома полуклассическим образом: именно не как точка точкою, а как облако первого электрона в первом атоме точкою — протоном — во втором, и, конечно, обратно.

3. В третьих, оба электрона соседних атомов отталкиваются полуклассическим образом; облако первого электрона в первом атоме отталкивает облако второго во втором.

4. Четвертое, совсем новое. Облако первого электрона во втором атоме как-то сложно действует на всю конфигурацию ядра и облака его же самого, первого электрона, в первом атоме. Здесь входит произведение второго облака первого электрона на первое облако тоже первого электрона. Если они мало накладываются друг на друга, то действие мало. Оно было бы равно нулю, если бы эти облака совсем не накладывались, что впрочем невозможно, так как облака всегда безграничны. Точно электрон „сбегал" в соседний атом, чтобы притянуться самому и вместе с тем притянуть соседний атом к первому. И, конечно, то же самое со вторым электроном.

Эта сила оффициально называется „классически необъяснимой".

5. Наконец, пятая сила, тоже классически необъяснимая: действие произведения первого и второго облака от первого электрона на таковые же от второго, и отсюда — действие всего первого атома на второй. И последняя сила — самая большая.

Первые три силы — понятные, „кулоновые силы". Последние две непонятные: „обменные" или „резонансные".

Какие это силы — притяжение или отталкивание — не было до сих пор сказано. Теория говорит: если оба электрона имеют антипараллельные спины, то обменные силы — притяжение, если спины параллельные — отталкивание.

Мудро, очевидно и с тонким знанием того, что есть сущность электрона, написано то мифическое, несуществующее сверхуравнение, усреднением которого является, как мы — неверно, должно быть, — предполагали, уравнение Шрёдингера.

Результатом притяжения двух атомов водорода в молекулу является нейтрализация спинов двух электронов. Но не следует думать, что действительно нейтрализация этих двух магнитных волчков дает весь баланс энергии: ее было бы слишком мало. Нет, нейтрализация двух спинов — ковалентная связь Льюиса, угадавшего механизм соединения атомов, — есть только признак притяжения, а не его реализация. Многие даже думают, что признак этот — второстепенный, что в действительности правильнее представить дело так: согласие двух стоячих волн обоих атомов так регулируется антипараллельными спинами, что в образующейся молекуле две стоячие волны атомов гармонически связываются в прочную стоячую волну молекулы, так называемую „связывающую орбиту".

Как бы то ни было, понятны ли нам эти силы или нет, так ли мы их объясняем или иначе, теория их дает, они могут быть вычислены, и подсчеты, как увидим далее, правильны. Отметим, что именно вычисления указывают на характерный признак: обменные силы тем больше, чем полнее перекрывают друг друга два облака, две стоячие волны.

7. Последнее не так важно в том случае, какой мы сейчас разбираем: один *s*-электрон, гладкое, круглое облако, без выступов; но ведь вообще волна бывает стоячей не только в радиальном направлении; она образует узлы по трем координатам. Если мы имеем не *s*-, а, например, *p*-электрон сверх замкнутой оболочки, то момент l не равен нулю, и атом имеет ось, а следовательно существуют широтные и меридиональные узлы.

Представим себе эти глубокие широтные узлы, доходящие по коническим поверхностям до центра координат. Представим далее меридиональные узлы тоже глубокие, доходящие до оси. Стоячие волны получат широко раздельные выступы. Когда выступы эти у двух сходящихся атомов перекрываются как можно полнее, „обменные" силы имеют наибольшее значение, и тогда получается притяжение, — если то дозволяет антипараллельность электронных спинов. Построение стоячих волн по общим правилам волновой механики создает образы атомов, диковинным образом совпадающие с тем, чего требовала логика — и фантазия — химиков. Полуколичественный анализ Слетера и Паулинга приводит к двум глубоким выступам стоячей волны *p*-электронов кислорода, под прямым углом схватывающим два круглых облака *s*-электронов двух атомов водорода; а известно ведь, что молекула воды — угловатая и действительно угол близок к прямому. Точно также три *p*-электрона азота дают три языка по осям прямоугольных координат, так что захваченные ими *s*-электроны атомов водорода образуют приблизительно прямоугольную пирамиду.

Если мы будем перебирать атомы второго периода, который, как писал еще Менделеев, наиболее ярко показывает периодические свойства химических сил, то известна в его таблице расходящаяся от середины, убывающая водородная гомеополярная валентность: LiH, BeH_2, BH_3, CH_4, NH_3, OH_2, FH.

Казалось бы, данный ряд находится в противоречии с тем, что у нас пять раз повторено в таблице относительно *s*- и *p*-электронов, с тем, что мы говорили о заполнении групп s^2 и p^6, а также о недостатке волчка в законченной группе. Все это вылилось в правило, которое было дано, чтобы находить число свободных, не спаренных электронов, которые могут служить орудием связи своими облаками. Согласно этому правилу нужно вычесть единицу из числа мультиплетности, написанного слева наверху, у символа атома в таблице. Ведь тогда получается, как легко прочесть у любой группы s^2p^6, последовательность числа свободных электронов и следовательно ряд валентности:

Li	Be	B	C	N	O	F
1	0	1	2	3	2	1

И здесь нет, например, места четырехвалентной связи углерода и, следовательно, нет всей органической химии.

Однако тут вновь приходит на помощь спектроскопия, указывая, как сравнительно мало энергии требуется на процесс распадения группы s^2 и подъем одного из *s*-электронов в состояние *p*. А тогда все четыре электрона углерода во втором слое *L*, сверх чрезвычайно прочного слоя *K*, становятся равноправными и образуют выступы-облака по направлению к четырем углам тетраэдра, как требует стереохимия углерода.

Идея возбуждения электрона перед образованием химической связи таким образом возвращает нас к первоначальному ряду Менделеева.

Далее два выступа *p*-облака сразу могут быть перекрыты двумя *p*-выступами другого атома, каждое своим: тогда мы имеем двойную связь, например, двух атомов углерода, которая не допускает уже вращения атома около атома. Три *p*-выступа могут дать начало тройной связи.

Совершенно ясно, что переходные элементы с *d*-электронами обусловливают еще более сложные, многогранные выступы, схематизирующие многовалентные, комплексные соединения.

Мы видим таким образом, что глубоко оригинальные химические силы воспроизводятся бесподобно оригинальным символико-математическим аппаратом волновой механики. Идея неспаренных электронов и соединение двух антипараллельных спинов обеспечивает насыщение связи. Число неспаренных электронов — валентность. Отсутствие неспаренных электронов и глубокая компенсация всех моментов в оболочках благородных газов обусловливает их упорное отталкивание вблизи и лишь слабое притяжение порядка сил фан-дер-Вальса издали. Идея стоячей волны воспроизводит направленные силы — механизм притяжения, похожий на щипцы, которые держат связанные атомы на расстоянии. И если — мы этого еще не договорили — перекрытие облаков стремит атомы друг к другу, то все же в непосредственной близости отталкивание двух ядер и двух одноименных облаков преобладает, и равновесие имеет место при определенном расстоянии двух ядер. Около этого положения происходят колебания, дающие известные молекулярные спектры.

Повидимому эти идеи, эти понятия о химических силах открывают ныне свое победное шествие, объясняя, предвычисляя явление за явлением, и в особенности теперь за последние два-три года.

Мы знаем, что ионная валентность таблицы Менделеева хорошо оправдывается чисто электростатической схемой, и мы уже упоминали, что этот чисто электростатический аппарат почти так же хорошо изображает и подсчитывает многое, как и те новые силы, о которых говорено выше.

Почти и многое. Но не все и не вполне.

А направленные силы? Здесь решающее слово дала только идея стоячей волны. А самая неприступность восьмерки благородных газов?

С чисто электростатической точки зрения убрать второй электрон у магния или алюминия гораздо труднее, чем взорвать оболочку неона, чертеж же наш показывает обратное. А самое насыщение валентности соединением ионов в нейтральный диполь, почему оно идет не по пути образования атомарной жидкости, вместо определенной молекулы? А силы фан-дер-Вальса, которые упорно слишком малы, с точки зрения взаимодействия диполей?

Чувствуется, что в ионной теории отсутствует то квантовое нечто, которое должно связать ее в одно целое с общими новыми идеями о химических силах, например, вскрыть непрерывный переход от атомных молекул к ионным и обнаружить, как показывают многие вычисления, какова доля чисто ионных сил даже в таких соединениях, как молекула водорода, так как ионный аппарат совсем не чужд новым идеям и может войти в них как крайний случай, тогда как электростатическая теория совершенно беспомощна перед гомеополярной связью атомов.

Мы еще не имеем выработанной системы теории валентности и соединения атомов и должны были здесь удовольствоваться только отдельными штрихами, правда полными значения, которые говорят о том, как глубоко проникла волновая механика в механику химическую. Думается, что это соответствует современному положению вопроса на гребне быстро вздымающейся волны. К вопросу о химических силах на базе стоячих волн только еще приступили фантазия, мысль и расчет. И здесь прежде всего возникает вопрос, насколько реальны все те образы, которые определились за последнее время. Если даже некоторые частности в них навеяны только несовершенством второго приближения, то вычисление и опыт должны окончательно взвесить и решить их плодотворность, их истинность.

Выше мы говорили, что нет дисциплины, экспериментально более проверенной, чем волновая механика. И к этим, еще неизведанным, мало понятным силам ведет твердая рука все той же спектроскопической эмпирики, но уже не атомной, а молекулярной. За последние 12—13 лет эта отрасль сделала гигантские шаги вперед. Здесь — один из главных и притом самых конкретных методов исследования молекул. Молекулярные спектры, учитывая колебательную и вращательную энергию, дают в твердых числах расстояние между ядрами, силы отталкивания и притяжения между ними при колебаниях, всю кривую потенциальной энергии их взаимодействия и, наконец, весь процесс разрушения молекул, вплоть до энергии ее диссоциации. Исследовано уже более сотни простых молекул. Числа часто даются со всей спектроскопической точностью. Изыскание перекинулось уже на сложные молекулы. Анализ простейшего спектра молекулы водорода и ее иона достиг таких подробностей, что написана целая книга, излагающая его результаты.

Эти точные данные должна прежде всего воспроизвести всякая теория, и действительно, в волновой теории химических сил быть может

особенно значительно то, что ее вычисления тем ближе воссоздают строение молекулы, чем лучше научается математика производить эти вычисления. Третье приближение для математики вообще еще недоступно и это — главная задержка развития учения о химических силах. Но там, где оно возможно, в простейших случаях молекулы водорода и ее иона, вычисленные величины расстояния ядер, потенциальной кривой притяжения и энергии диссоциации так близко совпадают с данными спектроскопии, что это делает незыблемой принципиальную правильность новых методов. Также и второе приближение в подсчетах двухатомной молекулы натрия с *s*-электронами вне восьмиэлектронной оболочки, или молекулы водородистого лития, в которой обменные силы отталкивания служат противовесом притяжению катиона лития и аниона водорода, а также в некоторых других случаях дают более чем удовлетворительную точность.

8. Теперь положение выяснилось вполне. Принципиальная правильность волновой теории химических сил — вне всякого сомнения. Что может быть не менее важно, — одними только математическими символами ум наш мыслить не может — эта теория оказалась способной создавать образы, модели, в чем доныне было отказано абстрактнейшей дисциплине, волновой механике. То подобие „схватывающихся рук", которое дают выступы стоячих волн, ведет гораздо дальше, чем выше я имел случай заметить. Вспомним детальную картину обменной химической реакции, как шаг за шагом приближающийся атом расслабляет связь двух других атомов и усиливает свою, как — особенно в вычислениях Поляного — становится конкретно ясной необходимость преодолеть тот горб потенциальной энергии, который символизует энергию активации. Или теоретический образ Слетера длинной зигзагообразной молекулы C_7H_{16} жирного ряда. Или схему Паулинга, которая в комбинации резонансных сил, в построении молекулы бензола, принципиально исчерпывает, уже количественно, как осциллирующие связи Кекуле, так и все перекрестные связи, какие только можно — и нужно — придумать.

Эту гору трудностей, основные принципиальные положения, абстрактную неприступность, теория химических сил ныне преодолела и очень своеобразно. Но быть может для того, чтобы за вершиною, за перевалом вновь увидеть те огромные препятствия, которые ставит аппарат математики?..

Как некогда Галилей дал основные, еще экспериментальные концепции явлений механических, так Менделеев дал основные концепции той микромеханики, которая есть сущность химизма, формулируя впервые основные законы химии, которые мы теперь должны назвать квантовыми законами.

Как затем Ньютон, после эры астрономической эмпирики, пришел к силе тяготения и к основным обобщающим законам механики на почве достижений Галилея, так спектроскопическая эмпирика вместе с квантовыми законами химии привела Бора и его последователей к открытию основных обобщающих законов микромеханики и сил химических. Но

Ньютон одновременно открыл и принципы анализа бесконечно малых, того математического аппарата, того символического языка, который был необходим, чтобы овладеть механикой и после двухсотлетнего развития довести ее вместе с астрономией до современной прозрачной ясности.

В микромеханике, в теоретической химии этот этап — впереди.

Тяжеловесность и неприспособленность современного аппарата квантовой механики испытал всякий, кто к нему приближался. Он не дает полной жизни в мире разрывных величин и несомненно тормозит и ясное понимание основных принципов.

Год тому назад, когда увлеченная образами Слетера и Паулинга группа химиков бросилась на разработку этого нового пути, она встречена была „вековыми уравнениями" таких степеней и сложностей, перед которыми побледнели бы и астрономы. Второе приближение в волновой механике, дальше которого пока двинуться нельзя, не сулит золотых гор, и это останавливает исследователя.

А между тем и нам сегодня по пути сколько раз приходилось отмечать простоту и прозрачность в некоторых поворотах волнового аспекта микромеханики, и трудно отделаться от впечатления, что удачный символизм перевернет все наши представления и покажет ясные пути, где мы, слепые, видим пока туман и облака.

Когда это произойдет? Неужели нам нужно ждать двести лет, как после Ньютона?

Пока можно сказать, что задачи микромеханики безгранично труднее задач механики классической. Всмотримся в ближайшую проблему математики, чисто служебную и временную, но огромную по масштабу и значению — овладеть сотнями чисел уровней энергии, которые для каждого атома дает спектроскопия. О ней мы говорили выше. Ведь даже грандиозный масштаб ее, даже методы ее решения еще не определились. Однако, она будет решена, так как этого требует химия.

Когда? . .

Между тем, не это еще принципиальная задача, о которой я говорил выше. Когда же сбросит химия опеку спектроскопии, какой она до сих пор окружена? Когда она создаст действительную химическую механику превыше эмпиризма и химического, и спектроскопического?

Мы можем сказать только, что если микромеханика рисуется нам в десятки раз сложнее механики классической, зато все ускоряющийся темп работы первых этапов, от Менделеева до начала теории Бора, и еще более от этого начала до наших дней, показывает, что работников на этом поприще стало в сотни раз больше, чем при Ньютоне и, следовательно, не сотни, а только немногие десятки лет протекут до того времени, когда увенчается здание, основание которого заложил Менделеев. И многие здесь присутствующие еще увидят эту новую эру могущества человеческого.

D. Rožděstvenskij

LA LOI PÉRIODIQUE ENVISAGÉE SUR LA BASE DE L'ANALYSE DES SPECTRES

1. L'analyse des spectres atomiques et de la structure des atomes mêmes date de 1913, lorsque furent énoncés les postulats de Niels Bohr. La connaissance des spectres moléculaires et la recherche des principes de la construction des molécules avancèrent rapidement à partir de 1921 dès que Heurlinger y eut appliqué les mêmes postulats de Bohr, tant pour la théorie que dans la pratique. L'impétueux essor de ces deux branches d'études entraîne des changements essentiels dans nos conceptions des lois de la dynamique, amenant l'avénement de la mécanique ondulatoire. C'est dans cet ardent bouillonnement de la pensée que prend corps de nos jours, à l'aube d'une nouvelle spectroscopie atomique et moléculaire, ce qui fut le rêve et l'espérance prophétique des grands chimistes du recent passé.

Comment les atomes s'assemblent-ils en molécules?

Comment et sous l'influence de quelles forces une molécule se trouve-t-elle portée vers une autre, la détruit, se desintégrant elle-même, et comment, avec la formation de liaisons nouvelles, s'accomplit la réaction chimique?

Qu'est-ce que les forces chimiques?

Une intuition nette, une représentation détaillée des phénomènes chimiques met fin à l'empirisme en chimie; les essais avec l'éprouvette et la cornue sont remplacés par le calcul et la prévision. Le chimiste-mathématicien assume le rôle d'arbitre suprême.

Dès la seconde moitié du siècle dernier un tel but se posait, alors encore confus et lointain. Le premier pas vers sa réalisation a été fait par le créateur du système périodique des éléments, D. I. Mendeléev. Des volumes entiers sont nécessaires pour dire ce qui est acquis à ce jour, ce qu'est devenue la loi périodique. Ces volumes sont aujourd'hui écrits et connus de tout le monde. Dans la brève esquisse que je me propose d'en retracer ici je ne saurai faire autre chose que de mettre en relief certains moments représentatifs de la surprenante transformation de toute l'ordonnance de nos idées résultant de leur revirement vers les profondeurs et les indéterminations de la mécanique ondulatoire; je n'y pourrai faire qu'une allusion à la façon dont commence actuellement pour la première fois à se préciser la notion des for-

ces chimiques et tout particulièrement donner le sens des liens intimes qui rattachent désormais et pour toujours les méthodes de l'analyse spectrale et de la chimie.

Mendeléev a eu la bonne fortune, en travaillant à Heidelberg dans la proximité immédiate du laboratoire de Bunsen, d'assister dans la fleur de sa jeunesse aux saisissantes péripéties de la découverte de l'analyse spectrale. Nous voyons dans les „Principes de Chimie" que l'impression en est restée gravée dans son esprit pour toute la vie. Et aurait-il pu en être autrement? Ces impressions de jeunesse étaient ravivées par le fait émouvant de la découverte de l'un des éléments par lui prévus, le gallium, au moyen de l'analyse spectrale. Et qui, au demeurant, sinon le créateur du „Système p é r i o d i q u e", devait être pénétré de la conviction que l'harmonie de ce système est liée à l'harmonie des ondulations de l'éther, à celle des accords spectraux?

Et l'on sait pourtant que les rapports reliant les spectres au monde des phénomènes chimiques ont longtemps, — trop longtemps, pendant plus d'un demi-siècle — échappé aux efforts de la pensée. Et si le pressentiment d'une liaison immanquable a fini par se vérifier pour le fond, l'image confuse et fallacieuse de l'harmonie et des accords a plus de cinquante années durant entraîné les esprits chercheurs loin de la voie véritable, vers des terrains vagues et sans issue: que d'envolées de pensée, que d'efforts y sont restés inexprimés, ensevelis à jamais sans avoir vu le jour.

Qui se serait attendu à ce fait déconcertant que l'harmonie qui nous est familière, basée sur la vibration de la corde, sur l'équation de d'Alembert, sur la série consécutive des nombres naturels, sur la fonction sinusoïdale, se trouvera être en contradiction avec ce qu'il est permis de nos jours d'appeler l'harmonie universelle.

En toute briéveté cela peut se dire ainsi: l'électron quasi-élastique a fait faillite!

La conception ondulatoire, après les postulats de Bohr, a fait irruption dans la science avec l'équation de Schrödinger d'un élan impérieux, irrésistible. Elle a tout converti en ondes: désormais l'électron dans l'atome n'est pas seulement une source d'ondulations, comme on le pensait avant la „faillite", il n'est pas autre chose en lui-même qu'une onde stationnaire dans l'atome. Et il a son harmonie qui lui appartient en propre — l'harmonie des carrés des inverses de la série naturelle des nombres: le spectre d'hydrogène avec l'entasssement des raies vers la limite de la série tenant lieu de la gamme musicale et des polynomes d'une complexité extrême tenant lieu de la fonction sinusoïdale.

Nous verrons que l'image ondulatoire prend place actuellement en tête de la pensée théorique en chimie. Dès aujourd'hui, elle nous permet d'esquisser les contours de la loi périodique qui est pour nous l'expression condensée des lois chimiques de l'action mutuelle des atomes. Demain — nous le pressentons déjà — cette esquisse deviendra un tableau précis et éclatant. Notre tâche est de poursuivre, dans ses traits essentiels, l'évolution

de ces contours, mettant en évidence comment le système de la mécanique ondulatoire a procédé dans la conquête de l'empirisme chimique et dans quelle mesure il a déjà su conquérir l'empirisme spectroscopique.

2. N'oublions pas toutefois que la mécanique ondulatoire, tout en transformant l'électron en onde, ne l'a pas privé cependant de sa qualité de particule et qu'elle nous enjoint de l'envisager et de le traiter tantôt sous l'un tantôt sous l'autre aspect.

Prenons d'abord l'aspect de particule et assurons nous, combien il est facile — d'une façon purement formelle — de construire la loi périodique. Nous verrons plus loin combien il est difficile d'en saisir la portée chimique, si l'on renonce à l'intuition de l'empirisme chimique.

D'abord nous n'aurons affaire qu'à des combinaisons de nombres entiers. Rappelons nous la marche habituelle des raisonnements. Nous construisons un atome après l'autre en ajoutant une charge au noyau et un électron dans l'enveloppe extérieure. Chaque atome est soumis à son équation de Schrödinger, formée pour le nombre correspondant d'électrons. Nous savons bien qu'une solution exacte de l'équation de Schrödinger fournirait la totalité des propriétés des atomes. Mais la solution exacte est inaccessible. Procédons pas à pas, pour nous rendre compte plus nettement de toutes les conquêtes de la théorie, et tenons nous jusqu'à nouvel ordre à la première approximation, la plus grossière, qui néglige l'influence mutuelle des électrons. Cette solution caractérise chaque électron au sein de l'atome d'une façon tout-à-fait formelle par trois nombres entiers — les nombres quantiques correspondant à ses trois coordonnées. Ne nous occupons pas d'abord du sens physique de ces nombres.

Ensuite un quatrième nombre quantique se trouve attiré qui est le fameux spin σ, tellement en vogue chez les chimistes, depuis que London et Heitler ont signalé la liaison homéopolaire de deux atomes accompagnée d'une combinaison neutralisatrice de deux électrons à spins opposés, à axes de rotation de sens contraire. Le spin est le moment d'un électron en rotation autour de son axe toujours le même en valeur absolue et égal tantôt à $+^1/_2$, tantôt à $-^1/_2$ (en unités atomiques). Mais il en sera encore question tout à l'heure. Pour l'instant, ce qui nous importe, c'est l'existence d'un quatrième nombre quantique, toujours de la même grandeur, ne variant que par le signe.

Dans le domaine de la mécanique ondulatoire un rôle de la plus haute importance revient au célèbre principe d'exclusion de Pauli, qui déclare qu'il ne peut jamais y avoir dans un atome deux électrons se présentant dans le même état, c'est-à-dire avec les valeurs identiques des quatres nombres quantiques.

Ajoutons à cela que lors de la résolution de l'équation de Schrödinger une relation bien connue entre les trois premiers nombres quantiques en résulte automatiquement.

L'un d'entre eux, le principal, — appelons-le „n", — peut être donné tout-à-fait arbitrairement (en le prenant positif). Comme par la suite nous

allons beaucoup avoir affaire aux nombres entiers, nous dirons souvent que l'électron appartient à une enveloppe K, L, M, ... selon qu'il correspond à $n=1, 2, 3\ldots$

Nous allons voir bientôt, qu'au nombre n plus petit correspond une énergie décroissante de l'électron, c'est pourquoi un électron tend toujours à occuper une place avec un nombre n le plus petit possible. Sans le principe de Pauli tous les électrons s'accumuleraient dans l'enveloppe K. Mais, comme il sera montré dans le tableau schématique qui suit, le principe de Pauli ne le permet pas et, ayant rempli K, les électrons se précipitent dans l'enveloppe L obtenant par ce fait le nombre $n=2$. Puis vient le tour de M avec le nombre $n=3$ et ainsi de suite.

Le deuxième nombre, „l", peut avoir toutes les valeurs possibles (positives) ne dépassant pas le nombre $n-1$, inférieur d'une unité au principal nombre quantique. Dans ce cas aussi nous allons pour $l=0, 1, 2, 3\ldots$ désigner l'électron par s, p, d, $f\ldots$ En outre, nous introduirons un symbole qui apparaîtra évident de par l'exemple suivant: si nous avons deux électrons avec $n=2$, $l=0$ et six électrons avec $n=2$, $l=1$, nous désignerons le tout par $2s^2\ 2p^6$.

Le troisième nombre quantique „m", peut prendre à son tour n'importe quelle valeur négative ou positive ne dépassant pas en valeur absolue le deuxième nombre quantique l.

Ceci suffit à nous mettre en mesure de partager tout l'ensemble des électrons de l'atome en des enveloppes K, L, M, et de compter le nombre possible des électrons dans chacune, convention faite de prendre pour chaque électron un n aussi petit que possible. En effet, prenons $n=1$, donc nécessairement nous avons $l=0$, $m=0$, et le principe de Pauli n'admet dans l'enveloppe K que deux électrons avec $\sigma=\pm{}^1/_2$. Les électrons suivants, dès le troisième, ont $n=2$, d'où les valeurs de 0 et 1 sont possibles pour l; énumérons pour chaque l tous les nombres permis de m, et pour chaque m les deux spins $\sigma=\mp{}^1/_2$. Ce procédé formal est poursuivi dans le tableau schématique ci-dessous et le nombre des électrons possibles y est évalué pour chaque enveloppe.

Sans entrer dans des détails signalons le résultat: le nombre des électrons dans chaque enveloppe est égal à $2n^2$. Si les électrons se trouvaient en réalité soumis seulement à ces règles non encore pourvues pour nous d'un sens physique, on verrait, dans les atomes en voie de construction, se former successivement les couches K, L, $M\ldots$

Ceci paraît déjà ressembler à la loi périodique. Les nombres d'électrons dans les couches K, L, M, $N\ldots$ sont égaux à 2, 8, 18, 32... Mais cela n'est pas encore la loi proprement dite et nous ne pourrions avancer davantage en nous tenant exclusivement à la cabalistique des nombres entiers. Mais il est tout de même stupéfiant de voir comment un formalisme pur et simple, rien que l'aspect extérieur d'une équation, nous fait, d'un pas simple et léger, comme par enchantement, pénétrer au coeur même des

Schéma de la formation des enveloppes $K, L, M \ldots$

	n	l	m	σ	nombre des électrons	
K . . .	1	0	0	$\pm 1/2$	2	$2=2\times1^2$
L . . .	2	0	0	$\pm 1/2$	2	$8=2\times2^2$
		1	$\pm1, 0$	$\pm 1/2$	6	
M . . .	3	0	0	$\pm 1/2$	2	$18=2\times3^2$
		1	$\pm1, 0$	$\pm 1/2$	6	
		2	$\pm2, \pm1, 0$	$\pm 1/2$	10	
N . . .	4	0		$\pm 1/2$	2	$32=2\times4^2$
		1	$\pm1, 0$	$\pm 1/2$	6	
		2	$\pm2, \pm1, 0$	$\pm 1/2$	10	
		3	$\pm3, \pm2, \pm1, 0$	$\pm 1/2$	14	

événements. Mais la théorie reste encore impuissante, même dans la deuxième approximation, la seule possible, du reste, et c'est ici que sans contestation doit entrer en scène l'empirisme spectroscopique venant prendre la place — ce qui constitue un immense progrès — de l'empirisme chimique. A ce propos les nombres quantiques demandent à être revêtus de chair et de sang, puisque les mesures spectroscopiques doivent être des mesures de quelque chose de réel.

n détermine l'énergie de l'électron.

l donne le moment orbital de la quantité de mouvement qui lui est propre (en unités atomiques $h/2\pi$) dans ses révolutions autour du noyau.

m est la projection de ce moment sur une direction fixe. C'est pourquoi ce nombre est toujours moindre que l.
Il est quelquefois appelé nombre magnétique.

Ces valeurs et leur qualité de nombres entiers se vérifient par l'expérience directe. Il n'y a pas de branche scientifique mieux vérifiée par expérience et mesure que la mécanique ondulatoire. Affronter ses mystérieuses profondeurs sans se guider sur les indications directes de l'expérience serait une entreprise aussi téméraire qu'infructueuse. La grandeur m, représentant la quantification dans l'espace en nombres entiers, est mise en évidence par la déviation du flux atomique des particules dans un champ magnétique non homogène d'après la méthode de Stern et Gerlach, le moment mécanique étant fermement lié au moment magnétique (magnéton de Bohr).

Pour le nombre entier n, nous le vérifiérons à plusieurs reprises par des mesures spectroscopiques. La signification en est évidente de par la formule

$$-E=\frac{Z^2}{n^2}=\frac{\nu}{R}$$

pour l'énergie de l'électron E, exprimée en unités atomiques appropriées (rydbergs). Et nous voyons tout de suite que les enveloppes K, L, $M\ldots$, sont des enveloppes à énergie rapidement croissante dans les proportions de 4, 9, 16...fois. Nous nous rappelons également, avec quelle netteté sont séparés les groupes K, L, $M\ldots$ de raies spectrales dans la région des rayons X, puisque la différence d'énergie est si grande. Et enfin, nous commençons aussitôt à comprendre la convention: prendre n aussi petit que possible. Cela signifie: un minimum d'énergie pour l'électron, son niveau intérieur le plus profond. Le principe de Pauli distribue ingénieusement les électrons: peu à l'intérieur (n petit) et de plus en plus dans les couches extérieures. C'est ici la première étape d'une théorie clairement conçue — étape correspondante à la résolution exacte du problème des deux corps.

Sous cette forme précise la formule exprime l'énergie de l'électron unique ou bien dans l'atome d'hydrogène, si la charge du noyau est égale à une charge élémentaire ($Z=1$), ou bien dans un atome „épluché", dépourvu de tous ses électrons sauf un, doué d'une charge nucléaire $Z=2$, 3..., comme dans les atomes de HeII, de LiIII, de BeIV, de BV, de CVI. Si nous extrayons la racine carrée de tous les trois membres de l'égalité

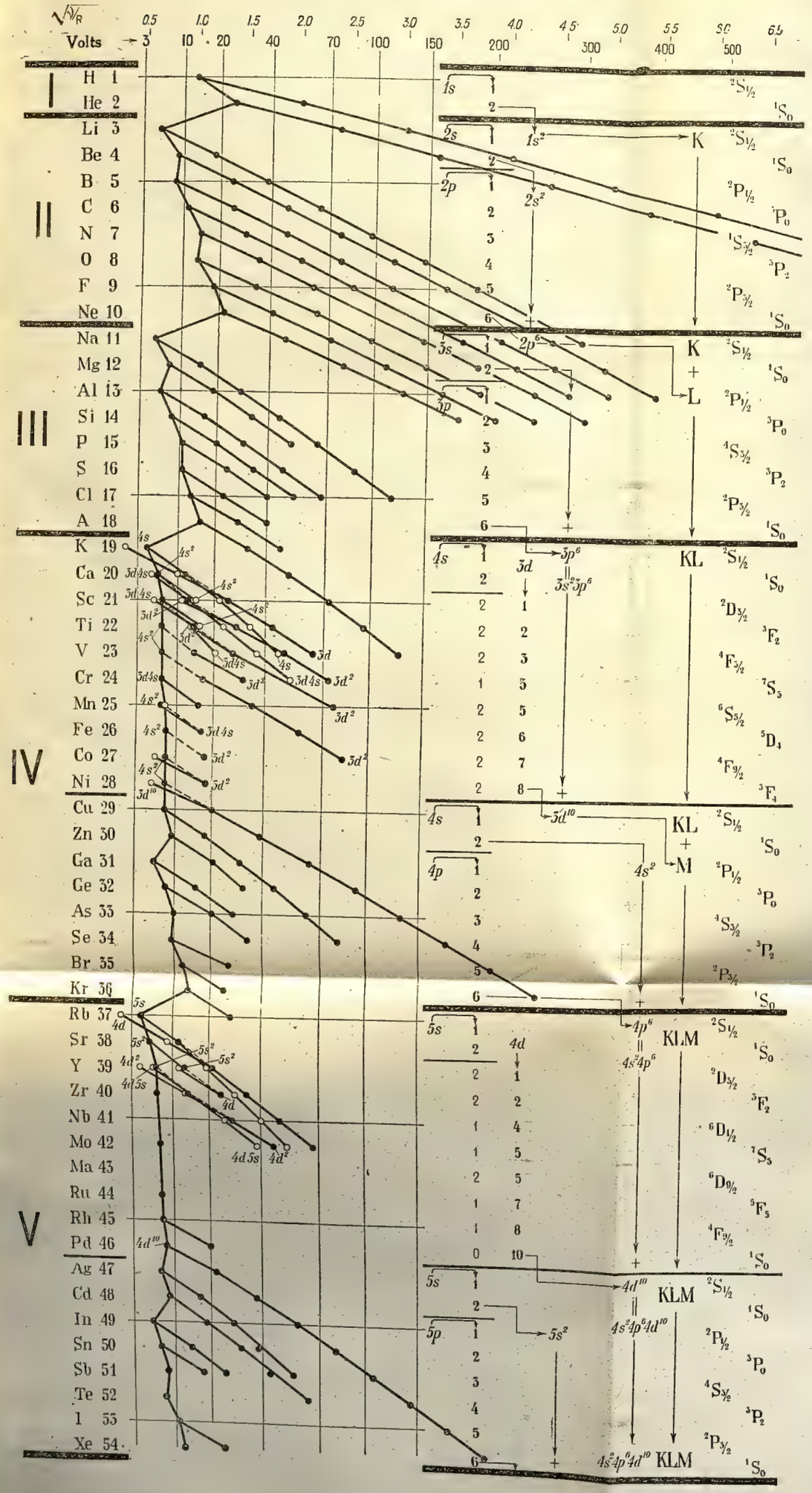
$$\sqrt{-E}=\frac{Z}{n}=\sqrt{\frac{\nu}{R}} \qquad (1)$$

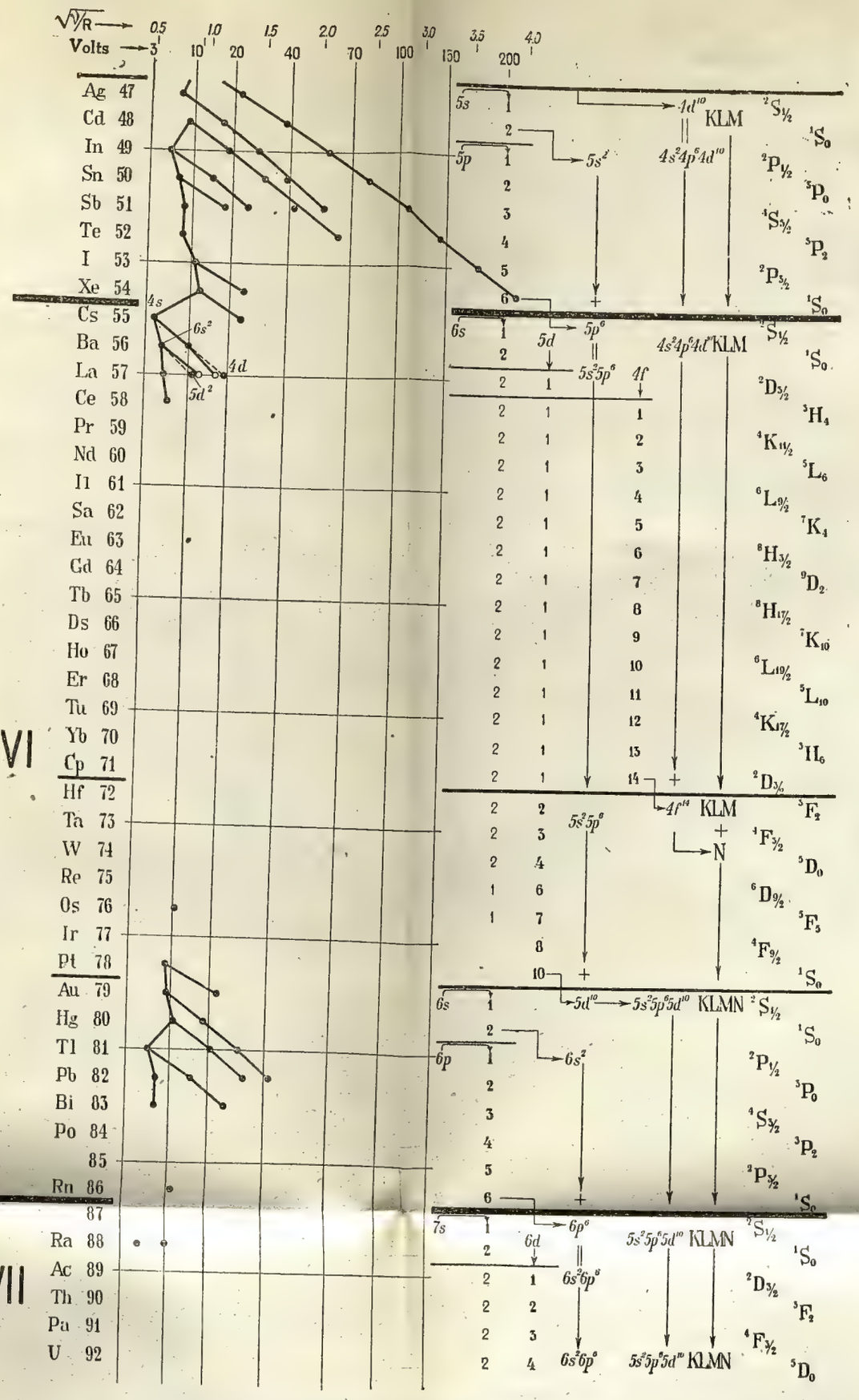
et portons sur le diagramme à part $\sqrt{-E}$ sur les abscisses, et Z sur les ordonnées vers le bas, nous obtenons une ligne droite idéale, dont l'angle avec l'axe des abscisses a une tangente exactement égale à 1, puisque ici $n=1$, pourvu que les échelles soient choisies d'une façon appropriée. Sur notre diagramme les échelles sont prises autrement, mais il est évident que, celles-ci une fois connues, n se calcule facilement d'aprés l'inclinaison de la droite.

Mais comment sont obtenues ces valeurs de $\sqrt{-E}$ pour les droites du diagramme? La réponse est dans le côté droit de la formule. Et c'est ici que nous passons aux mesures spectrales.

3. Il est bien connu que selon le second principe de Bohr la fréquence de vibration correspondante à une raie spectrale est déterminée par la différence des énergies de l'électron dans deux états, la différence de deux termes. On sait que la tâche du spectroscopiste consiste à décomposer le spectre en séries, à en trouver leurs limites et à calculer les termes, dont chacun représente (proportionnellement) l'énergie de l'électron pour un certain état. Or, le plus grand des termes trouvé en fin de compte corre-

SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS
COURBES ISOÉLECTRONIQUES
POTENTIELS D'IONISATION





K, L, M... sont les enveloppes à nombre quantique principal $n = 1, 2, 3...$; *s, p, d, f...* sont les électrons à moment de quantité de mouvement $l = 0, 1, 2, 3...$; *S, P, D, F...* le moment orbital de la quantité de mouvement de l'atome $L = 0, 1, 2, 3...$; *s* le moment de spin de la quantité de mouvement de l'atome; *l* le moment général sommaire de quantité de mouvement de l'atome, égal à des grandeurs se modifiant de $L + s$ à $L - s$ unité par unité; le nombre de ces grandeurs égal à $2s + 1$ représente le degré de multiplicité du niveau. Le symbole général de l'atome est $2s + 1L_l$; $2s$ est le nombre des électrons libres non accouplés. — Le symbole $2p^6$ etc. signifie six électrons à $n = 2$ (dans l'enveloppe *L*) et $l = 1$. La composition des enveloppes est comme suit:

$$K \to 1s^2; \quad L \to 2s^2\,2p^6; \quad M \to 3s^2\,3p^6\,3d^{10}; \quad N \to 4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{14}\ldots$$

Le diagramme donne les courbes isoélectroniques pour les grandeurs $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$, mais au-dessous de l'échelle de ces grandeurs est placée l'échelle des potentiels d'ionisation en volts, indiquée par les traits verticaux du réseau. Les points noirs sont les potentiels d'ionisation, les cercles indiquent l'énergie des niveaux nécessaires pour tracer la courbe d'état isoélectronique, dans laquelle entre ne fut-ce qu'un seul potentiel d'ionisation. Plus loin à droite se trouve un schéma de structure des groupes et enveloppes de l'atome; les caractères gras se rapportent au dernier électron dans l'atome neutre. Les deux colonnes extrêmes à droite donnent le symbole général de l'atome.

Quelques points, ainsi que quelques détails dans le schéma de structure (notamment pour le groupe *5d*) sont incertains.

spondant à la valeur la moindre de l'énergie (négative) représente le terme-état le plus durable, normal, toujours propre à l'atome.

Il y a quinze ans ces vérités, alors de haute actualité, ont rempli en entier une conférence de deux heures, où j'avais également, tout comme cette fois, pour sujet la structure de l'atome. Aujourd'hui c'est une technique familière du spectroscopiste connue de tout le monde, et je n'ai qu'à la rappeler en deux mots, pour expliquer la signification du diagramme et pour nous entendre sur les désignations à employer.

Chaque point figurant au diagramme est le fruit d'une longue analyse, parfois de plusieurs années, d'un seul spectre. De tout le spectre seul s'y trouve utilisé le plus grand terme ν de notre formule, s'obtenant à la fin de l'analyse et la grandeur $\frac{\nu}{R}$ (R est le nombre bien connu, mesuré avec la plus grande exactitude en physique, la constante de Rydberg) donne l'énergie en unités atomiques ou, ce qui revient au même, le potentiel d'ionisation de l'atome. Or, l'unité atomique d'énergie, c'est 13,53 volt — le potentiel d'ionisation de l'hydrogène, l'énergie de son orbite la plus proche du centre, la plus stable.

Sur le diagramme sont portées en abscisses les valeurs de $\frac{\nu}{R}$, pour appliquer la méthode de droites isoélectroniques, connues sous le nom de droites de Moseley.

On a mis à profit à cet effet non seulement les spectres des atomes neutres, mais aussi toute la vaste réserve de matériaux accumulée au cours de ces dernières années dans la spectroscopie de l'extrême ultra-violet pour l'étude des atomes épluchés, c'est-à-dire des ions, d'atomes dépourvus d'un, de deux, de trois.... jusqu'à huit de leurs électrons. Face à la dénomination de l'atome et au nombre d'électrons propre à ce dernier à l'état neutre on a porté à droite les valeurs des racines carrées des potentiels d'ionisation des ions consécutifs; par exemple, le premier, le deuxième, etc...., enfin le sixième point pour l'oxygène correspondant aux potentiels d'ionisation de l'atome neutre d'abord, de son huitième électron; puis de l'ion OII, de son septième électron et ainsi de suite jusqu'à l'ion OVI, de son troisième électron. Joignant le premier point d'un atome quelconque, par exemple O, avec le second point de l'atome suivant (F), le troisième point de l'atome encore plus bas (Ne) d'une ligne et ainsi de suite jusqu'au huitième point (Si), nous obtenons des courbes isoélectroniques, courbes pour un seul électron, du même numéro, par exemple, du huitième, si nous partons de l'oxygène et suivons sa destinée pour des accroissements consécutifs d'une unité à chaque fois de la charge Z. Nous suivons de cette façon l'histoire de son immersion à l'intérieur de l'atome, puisque tout ce qui est situé en dehors de lui, à l'extérieur, exerce à peine une influence tant soit peu appréciable sur cette destinée.

L'expérience proclame que les courbes isoélectroniques sont à très peu de chose près des droites. Cela signifie qu'en général l'action complexe sur

l'électron exercée par toute la nuée des électrons, en première approximation, se réduit à neutraliser l'action du noyau, à faire diminuer la charge Z d'une certaine grandeur a, de façon à nous faire obtenir, au lieu de la formule pour les atomes à un seul électron, celle-ci:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z-a}{n}; \qquad (2)$$

mais, tout comme auparavant, la loi: la tangente de l'angle de la droite est égale à n, reste immuable, et nous pouvons mesurer n, en vérifiant la loi fondamentale du nombre quantique entier. Dans ces lois nous avons déjà une anticipation — purement expérimentale encore — de la deuxième approximation. Nous avons déjà effleuré le problème de plusieurs corps.

En nous déplaçant à la suite des droites, nous voyons apparaître la loi périodique.

Les deux premiers électrons ont donné la première période. Ici, d'après le schéma et sur le diagramme $n=1$, $l=0$, $m=0$ et les deux électrons ne diffèrent que par le spin.

Un brusque changement d'inclinaison — c'est n qui passe de 1 à 2 — ici commence la deuxième période des 8 électrons $2s^2 2p^6$, l'enveloppe L. A droite on peut suivre comment se remplissent peu-à-peu les enveloppes électroniques extérieures, les seules importantes pour le spectroscopiste et pour le chimiste. Nous avons là transcrit en nombres quantiques ce que nous lisons sur les droites isoélectroniques et ce qui dérive des règles quantiques générales, illustrées au tableau.

Derechef une brusque variation de l'inclinaison, c'est la troisième période qui commence. L'enveloppe L est déjà remplie et les électrons vont à l'enveloppe M.

Mais c'est ici précisement qu'entre en scène l'inattendu au point de vue des nombres quantiques. Nous voyons des ruptures fortement accusées sur toute l'étendue du diagramme, — il y en a six, quoique la sixième sort encore peu marquée, et elles déterminent sept périodes, dans le sens du terme que lui a attribué Mendeléev. Déjà, la construction de l'enveloppe M ne continue plus uniformément.

Que signifient ces ruptures?

Considérons, par exemple, la deuxième. Voici l'atome du sodium et son 11-me électron, le plus extérieur. Il se trouve en présence d'un tel édifice d'électrons, qu'il est trop facilement projeté hors de l'atome: le premier point de Na est situé tout-à-fait à gauche, tandis que son dixième électron — le point à lui correspondant est situé d'une façon anomale tout-à-fait à droite — entre dans le groupe fortement charpenté de huit électrons $2s^2 2p^6$. C'est ce que nous lisons sur le diagramme, donc c'est là ce que nous dit l'analyse spectrale. Et plus loin, partout la droite isoélectronique du dixième électron, de celui qui vient compléter la huitaine, surmonte les points de rupture du potentiel d'ionisation. C'est donc une configuration

bien solide, difficile à désagréger, que cette huitaine. Mais peu active au dehors, inerte! Cela aussi, c'est la spectroscopie qui nous le révèle.

A chaque rupture — six fois — la même chose se répète.

Le centre de gravité s'est déplacé. Il y a quinze ans, lorsque dans le domaine de la spectroscopie en l'extrême ultra-violet les travaux débutaient à peine, lorsqu'on ne savait rien des droites isoélectroniques de l'enveloppe extérieure, ces ruptures, déterminant les commencements des périodes, étaient signalées par l'intuition chimique. On déclarait alors aux spectroscopistes: „ainsi parle la chimie".

S'il était aujourd'hui permis de dire „ainsi parlent les mathématiques", cela signifiérait que toutes les questions sont résolues et faciles à comprendre. Cela n'est pas encore le cas. Mais un bon bout de chemin est parcouru: l'empirisme chimique est remplacé par l'empirisme spectroscopique. Justement ce dernier nous affirme qu'en face de chaque rupture est placé un atome inerte et en même temps indestructible, ne s'engageant pas, avec ses faibles forces d'action en dehors, dans des liaisons avec d'autres atomes, donc un gaz, gaz inerte, gaz rare.

Et la chimie, la réalité même se range à ces idées.

Outre cela, les courbes isoélectroniques, par exemple du dixième électron, nous disent que cette qualité d'indestructibilité, ce caractère inerte, appartient non pas à l'atome, mais à une certaine enveloppe, ou couche déterminée.

Nous verrons plus loin que théoriquement ces ruptures ne peuvent être calculées à l'avance que pour la première période, que pour l'atome d'hélium. Donc, ici, l'empirisme spectroscopique n'a pas encore été conquis par la théorie.

4. Les ruptures nécessitent déjà une infraction à cette construction uniforme des couches suggérée plus haut par le formalisme quantique, et de cette façon nous obtenons une première ébauche, bien chétive encore, de la loi périodique. Nous en avons fait la conquête, s'il est permis de nous exprimer ainsi, à très bon compte: point de calculs compliqués, rien que le problème des deux corps de résolu. L'équation de Schrödinger, encore que formulée pour un atome à plusieurs électrons, dès que nous renonçons à tenir compte des influences mutuelles entre électrons, est en fait équivalente au simple problème de l'atome d'hydrogène. Une formule toute simple, où les nombres l et m ne figurent même pas. Mais aussi, l'esquisse de la loi périodique ainsi obtenue à titre provisoire n'est qu'un squelette, un pâle fantôme. C'est à cette argile qu'il s'agit d'inspirer un souffle de vie, d'abord spectroscopique, ensuite chimique.

Ce souffle a été pressenti, comme presque tout dans la structure de l'atome; deviné dans des intuitions partielles par nombre de chercheurs. Mais définitivement et dans la forme la plus simple — par Russel et Saunders, peu après que Uelenbeck et Goudsmit eurent découvert l'électron tournant. Ensuite, ce principe a été développé dans son aspect purement

phénoménologique jusque dans ses extrêmes conséquences par Hund. Et enfin, Slater a montré que ce principe inspirateur était une deuxième approximation systématique de la solution de l'équation de Schrödinger, tenant quelque peu compte déjà de l'influence mutuelle des électrons. La principale impulsion a été donnée ici par l'une des plus fructueuses découvertes de Heisenberg — par le principe de l'échange, de l'interaction purement quantique des électrons ou, comme il est souvent appelé, le principe de résonance.

Ici, la mécanique ondulatoire a appris à donner des solutions assez exactes du problème des trois corps que l'ancienne théorie quantique s'évertuait en vain à chercher. Elle a également su entrevoir les bases essentielles de la résolution du problème de plusieurs corps. Ces solutions sont fort rudimentaires, bien entendu, sauf pour le cas des trois corps, mais ils donnent les lois quantiques fondamentales que nous appelons lois de systématisation spectroscopique.

Jetons un regard sur les traits essentiels de la systématisation spectroscopique, sur la vie spectroscopique de l'électron, qui sera la vie chimique et qui fera resplendir les électrons dans l'atome des couleurs les plus vives, peut-être même trop bigarées.

Chaque électron dans l'atome est doué de ses mouvements de révolution autour du noyau et de rotation autour de son propre axe, de son moment orbital l et de son spin σ. Il est toupie dans son mouvement autour du noyau et toupie en lui-même, de par sa nature. L'atome en renferme des dizaines, jusqu'à 92 d'orbitales et 92 spins dans le cas le plus compliqué. Elles réagissent entre elles par des forces électriques et magnétiques, précessionnent les unes par rapport aux autres, prenant diverses inclinaisons et s'additionnant en un seul et intégral moment de rotation, invariable dans le temps, suivant les lois de la mécanique. Problème d'une complexité écrasante pour la mécanique rationnelle ordinaire.

La mécanique ondulatoire vient apporter avant tout la simplicité désirée. Cette simplicité apparaît déjà dans les règles de quantisation dont nous avons fait déjà usage. Envisageons, par exemple, un groupe p^6 d'électrons dans une enveloppe et appliquons-y le principe de Pauli, d'après lequel n'est possible pour chaque électron qu'une paire non identique de nombres m et σ, puisque l'autre paire est déjà égale pour tous: n (la même couche) et l (tous les électrons sont des p-électrons). Comme on le voit au petit tableau, on ne peut écrire le schéma de la distribution des nombres m et σ pour tous les 6 électrons que d'une seule façon, et la somme de tous les m est nécessairement égale à zéro ainsi que celle de tous les σ.

Par conséquent, dans un groupe achevé, dans celui-ci comme dans n'importe quel autre, s^2, p^6, d^{10}, f^{14}.... les moments sommaires, tant pour les orbites que pour les spins, sont égaux à zéro. Simplification radicale que nous avons entrevue d'emblée grâce au principe de Pauli. Mais elle s'ensuit aussi bien, sans y avoir recours, immédiatement de l'équation fondamentale.

Schéma du groupe p^6

n même valeur partout; $l=1$; $m=\pm 1$ ou 0; $\sigma=\pm{}^1/_2$

№ de l'él.	1	2	3	4	5	6	
m	$+1$	$+1$	0	0	-1	-1	$\Sigma m=0$
σ	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\Sigma\sigma=0$

Toutes les toupies s'additionnent et s'entre-neutralisent d'une façon tellement ingénieuse que le groupe dans son entier ne manifeste plus au dehors de forces magnétiques et en fait d'électricité également perd ses proéminences et saillies — importantes justement pour l'activité — devient sphériquement symétrique, unie, ne conservant au dehors que la propriété de neutraliser l'action de la charge du noyau. Il rappelle l'atome depuis longtemps oublié de J. J. Thomson avec sa charge de volume. Nous y reviendrons tout-à-l'heure. De tels groupes achevés, ou, disons plutôt, couches ou enveloppes, comme cela se voit dans le diagramme (page 92), descendent au fur et à mesure de leur formation dans l'intérieur de l'atome. Et, comme dans la profondeur leurs moments restent égaux à zéro, elles sortent entièrement du jeu. Le chimiste peut les oublier toujours, le physicien presque toujours. Il est, toutefois, possible d'évoquer les esprits de leurs profondeurs, tantôt en y faisant soudain irruption avec un électron étranger (rayons X), ou en épiant — par la résonance à l'électron extérieur — le bruissement de l'électron au fond des couches intérieures (infraction à la régularité de la série).

Le spectroscopiste et, a fortiori, le chimiste n'ont à envisager que les groupes inachevés et ceux-ci encore réduits de moitié, ce qui s'entend sans aucune preuve spéciale: le défaut d'une toupie dans un groupe complet est équivalent à l'addition d'une toupie toute pareille à moment de signe opposé, puisque à la sommation le groupe entier donne zéro. De la sorte il s'agit le plus souvent de considérer des combinaisons d'électrons en nombre de trois au plus, trois fois de cinq au plus et une seule fois en nombre de sept au plus.

Et ici nous sommes encore et toujours frappés de la facilité et de la vitesse avec laquelle, d'une façon purement formelle, la mécanique ondulatoire résout, en les simplifiant, les problèmes et l'on a peine à se défaire de l'idée obsédante, que cette simplicité devrait éclater toute seule, au lieu de résulter de la difficultueuse solution d'une équation fort compliquée, pourvu que nous sachions nous attaquer aux choses du bon côté.

La mécanique ondulatoire nous fournit des règles pour additionner les moments des toupies dans les groupes encore inachevés, en voie de construction.

Voici, en toute brièveté, ces trois règles:

a) il faut additionner géométriquement les moments orbitaux de telle sorte que les moments sommaires possibles L (désignés par les majuscules $S, P, D \ldots$ si le moment sommaire est de 0, 1, 2...) puissent varier à chaque fois d'une unité à partir de la plus petite jusqu'à la plus grande valeur. Et chaque moment sommaire correspond à une série spectrale, composée de plusieurs termes, qui symbolisent univoquement l'interaction et l'inclinaison mutuelle des toupies orbitales;

b) la même chose est à faire pour les spins, obtenant le spin sommaire possible S à partir de 0 ou $^1/_2$ jusqu'à la plus grande valeur, unité par unité, ce qui caractérise l'interaction des toupies de spin;

c) enfin, caractérisant l'interaction des moments sommaires, du moment orbital L et du moment de spin S, il faut les additionner géométriquement, en passant par toutes les $2S+1$ valeurs échelonnées par unité de $L-S$ à $L+S$. On obtient ainsi les $2S+1$ membres d'un seul terme à multiplet de la série, — par exemple, deux membres du doublet jaune de sodium. Ainsi se trouve formé le moment J de l'atome entier dans son état donné. L'état de l'énergie minimum, état stabile, est noté pour tous les atomes par un symbole compliqué dans les deux colonnes d'extrême droite du diagramme (page 92): pour le moment orbital L est écrit en haut à gauche le degré de multiplicité $2S+1$ et en bas à droite le moment définitif J. Le nombre d'en haut à gauche moins l'unité $2S$ nous occupera beaucoup tout-à-l'heure — c'est le nombre des électrons libres n'ayant pas neutralisé leurs spins ou, comme on les appelle souvent, non accouplés.

Nous voyons ici une complexité extrême et complexité d'un caractère des plus rebutants, tout de formalité abstraite. C'est pour cela que bien des chimistes et même des physiciens n'aiment pas s'engager dans le domaine de l'analyse spectrale. A quel but? Est-ce bien la bonne voie? Nous allons le voir tout de suite.

Lorsque Hund eut achevé l'édification de ces combinaisons raffinées, il n'avait plus qu'à procéder simplement selon les règles, additionnant pour chacun des ions des éléments de terres rares, toutes les toupies, tous les aimants, puisque chaque toupie électrique est un aimant. Et alors le paramagnétisme de tous les 14 ions, déterminé par l'enveloppe $4f$ en train de se constituer profondément à l'intérieur, s'est trouvé, dans sa valeur numérique, exactement tel que nous le donne la mesure directe, et cela de prime abord, sans aucun frais de calcul. N'est-ce pas là une brillante vérification, un triomphe de tout le travail de systématisation effectué en spectroscopie?

5. Mais ce même triomphe, nous en sommes témoins sans cesse, dans un éclat moins fulgurant peut-être, avec l'analyse facile et élégante des spectres les plus compliqués, souvent composés de bien des centaines de raies. Il est possible déjà sans difficulté de connaître l'état quantique où se trouve l'électron extérieur et par conséquent de remplir les colonnes s'éten-

dant dans la partie droite du diagramme en suivant toutes les péripéties de l'établissement de la loi périodique.

Notons avant tout que nous avons cinq fois le groupe des symboles se répétant dans les deux colonnes d'extrême droite, lorsque se forment à cinq reprises les enveloppes à huit électrons des gaz rares. L'identité des symboles entraîne à sa suite l'identité des combinaisons de toutes les toupies, de toute la construction de l'enveloppe extérieure en acte de formation. Entraîne-t-elle aussi l'identité des propriétés chimiques, dont nous n'avons rien dit jusqu'à présent, nous étant entendus pour ne pas avoir recours à l'empirisme chimique? Laissons en attendant la question indécise.

Remarquons aussi que, fortes et inertes qu'elles sont, comme il a été dit, les enveloppes des gaz rares forment des groupes achevés, ce qui est exprimé aussi dans leurs symboles $^1S_0$ — tous les moments sont égaux à zéro. Ainsi ils se trouvent comme doublement à l'abri des influences du monde extérieur — grand potentiel d'ionisation et les moments zéro — et cette double barrière est d'une importance essentielle, car tout à côté nous voyons encore des enveloppes achevées s^2 aux symboles $^1S_0$, lesquelles sont certainement bien moins fermement liées, comme nous le montre le diagramme au premier coup d'oeil.

Je ne vais pas détailler devant des spécialistes les propriétés de la loi périodique. Il nous suffit ici d'apprécier dans ses moments essentiels les rôles de la théorie, de l'empirisme spectroscopique, de l'intuition chimique. Mais je me permettrai encore d'insister sur un point du diagramme. C'est précisément le 19-me électron du potassium fameux comme étant le premier à avoir été utilisé par Bohr, il y a longtemps déjà, à faire voir comment la construction de la couche $3d$ fait irruption dans celle prématurément commencée de $4s$ et pour créer l'image électronique de la loi périodique, fondée en partie sur l'empirisme spectroscopique, en partie sur l'intuition chimique. A cette dernière aujourd'hui nous jugeons possible de renoncer.

Notre courbe du 19-me électron se divise en deux et ici nous nous heurtons pour la première fois à ce fait que les courbes isoélectroniques des potentiels d'ionisation ne doivent pas toujours coïncider avec les courbes des états correspondants. Or, ces dernières seulement peuvent être assujetties à l'équation (2). Par conséquent, toute irrégularité se produisant dans nos courbes, par exemple, une inflexion en haut, indique un passage d'une courbe d'état à une autre. Sur notre diagramme les courbes d'état correspondant à $4s$ et $3d$ sont tracées à traits continus; elles sont reliées par un trait pointillé et en suivant ce pointillé nous voyons l'électron, se dirigeant dans les profondeurs de l'atome, sauter de la première courbe à la seconde, passant de l'état $4s$ à l'état $3d$. Il en est de même pour l'histoire du 20-me électron qui consiste en son passage de la courbe de $4s^2$ sur la courbe $4s\ 3d$ et plus loin sur la courbe $3d^2$. Cela signifie: à mesure de l'accroissement de la charge dans le noyau c'est d'abord le 19-me électron qui passe dans la couche $3d$ et à sa suite le 20-me. Dans ces éléments de transition du groupe d et dans d'autres

qui construisent avec du retard leurs enveloppes 3*d*, 4*d*, 5*d*, 6*d*, ainsi que dans les éléments de *f*, des terres rares, formant à une grande profondeur la couche 4*f*, le diagramme doit bien mettre en relief la chronique complète de tous les électrons à mesure de leur descente dans les profondeurs de l'atome et par là nous fournir une représentation véridique de la construction de la loi périodique.

Certes, la possibilité d'appliquer la formule simplifiée (2) touche rapidement à sa fin. Les courbes isoélectroniques s'écartent peu des droites initiales, mais le nombre calculé d'après leur inclinaison cesse d'être un nombre entier. Les configurations d'électrons, la pénétration des électrons à l'intérieur des atomes, tout cela est trop compliqué pour que l'on puisse s'en tenir à un schéma aussi simple. Et néanmoins les courbes isoélectroniques ont déjà accompli à cet égard le rôle important qui leur était dévolu, en faisant entrevoir le schéma de la quantisation du principal nombre quantique, d'abord chez Moseley pour les électrons intérieurs, pour les rayons X, ensuite dans les graphiques bien connus de Bohr et de Coster et enfin ici-même, pour les électrons extérieurs avant leur migration à l'intérieur.

Nous voyons à présent que notre diagramme représente une juxtaposition des graphiques réunis chez Grotrian pour les lieux critiques du système périodique et, en outre, de toutes les nombreuses données sur les potentiels d'ionisation des autres atomes. C'est justement dans la plénitude de toutes les données disponibles, embrassant la totalité des éléments et développé en un vaste schéma général, qu'il est susceptible d'illustrer d'une façon saisissante la loi périodique.

Aujourd'hui ce diagramme nous est encore particulièrement précieux du fait qu'il nous rappelle les dimensions du travail accompli. N'oublions pas que la science se trouve en face de la tâche d'étudier non pas 92 spectres d'atomes entiers, mais, en y comprenant les „épluchés", jusqu'à près de sept cents. Chaque électron peut se présenter dans pas moins de huit stades de son existence — et même jusqu'à onze pour les éléments des terres rares, — avant d'être enseveli dans les profondeurs de l'atome. Et à chaque stade il donne un nouveau spectre. Mais nous voyons que la seconde moitié du graphique est un terrain presque vierge. Les éléments des terres rares, par exemple, sont à peine effleurés par la recherche.

Quoiqu'il en soit, deux cents spectres sont déjà examinés et les découvertes les plus fascinantes accomplies. La direction des recherches est marquée dans les grandes lignes. Actuellement, l'analyse spectrale cherche et trouve des voies nouvelles dans l'analyse des molécules. Elles conduisent plus vite au but qu'une discussion minutieuse d'un problème déjà nettement formulé.

Et voici que, d'une facon générale, les atomes nous apparaissent déjà construits dans tous leurs principaux détails. La loi périodique surgit devant nous dans toute sa majestueuse singularité.

La mécanique ondulatoire — l'équation de Schrödinger — a indiqué les propositions générales, par ses façons de poser les questions et par ses calculs approchés. L'empirisme spectroscopique a donné des reponses de la plus grande précision. C'est lui qui a mis en évidence ces ruptures déterminant les périodes que la théorie n'a pas encore appris à calculer. C'est lui qui a su préciser tous les nombres quantiques, figurant aux colonnes de droite du graphique et c'est lui, enfin, qui a accumulé un vaste trésor de centaines de nombres pour les niveaux d'énergie de chaque atome, de ces centaines de nombres que fournissent des centaines de lignes dans son spectre. Ces nombres restent encore inutilisés, mais il est certain qu'ils recèlent des centaines de détails d'une finesse extrême, portant sur la structure des atomes. Un travail gigantesque se dresse devant les mathématiciens pour mettre en valeur ces détails. Ce travail est déjà commencé dans ses premières lignes, encore toutes confuses, par les calculs de Hartree et de son école; notre savant V. Fock aussi y apporte des contributions d'une portée considérable.

Nous voyons que la réalité ainsi que les perspectives sont des plus encourageantes, et la loi périodique apparaît à nos yeux emerveillés en couleurs plus riches qu'elle ne fût jamais conçue par les chimistes, leur regards n'ayant jamais plongé dans de telles profondeurs de l'atome.

Mais nous satisfait-elle dans cet aspect séduisant?

Non, il y manque encore ce que pour Mendeléev se présentait comme essence même de la loi. Les valences, le chimisme y sont absents. Notre atome n'est rien qu'un atome spectroscopique.

La mécanique ondulatoire réussira-t-elle à maîtriser la représentation du chimisme, les principes de l'action mutuelle s'exerçant entre atomes, comme elle a su s'emparer de l'atome considéré en lui même?

Ces toutes dernières années nous ont apporté l'évidence que l'aspect ondulatoire de la mécanique ondulatoire est, en quelque sorte, spécialement adapté, comme prédestiné à créer ces images — les images des forces chimiques.

Mais il est notoire que la pensée a d'abord suivi un autre chemin. Sur la base de structures purement ioniques, sur la base exclusive de la loi de Coulomb en partant de l'idée d'enveloppes fermées, durables et inertes, de la fameuse huitaine des gaz rares et sans faire valoir autrement davantage les principes de la mécanique ondulatoire, il s'est trouvé possible, sur l'initiative de Kossel, de développer un immense programme. Ce programme a embrassé tant les questions de valence que les principes de l'édification des cristaux, la grandeur et la polarisation des ions, la formation des composés complexes, les moments dipoles et beaucoup, beaucoup de choses, jusqu'à la structure de la molécule.

Et néanmoins, ce n'est par là le cours principal que suivront les nouvelles conceptions des forces chimiques. Et dans cet aperçu brièvement esquissé il sera préférable de mieux mettre en lumière la voie nouvelle,

encore peu frayée, mais attrayante des conceptions ondulatoires au lieu de s'attarder, ne fut-ce que brièvement, à la théorie électrostatique; d'autant plus que cette dernière nous est familière depuis l'école et que les acquisitions que la science lui doit sont vivement empreintes dans l'imagination de chacun de nous. Nous verrons que les représentations ioniques rentreront probablement en qualité de cas particuliers dans la sphère des conceptions ondulatoires.

6. Il est remarquable que jusqu'à présent l'équation de Schrödinger nous a servi d'une façon fort singulière. Lorsque nous résolvons, par exemple, l'équation de d'Alembert pour une corde limitée, les symboles mathématiques reproduisent dans une expression exacte l'affirmation: „la corde vibre et forme des noeuds". La signification essentielle du processus réside dans le mot „vibre". La forme de l'équation donne des noeuds, des rapports de nombres entiers, l'harmonie familière à notre état humain.

Dans notre analyse de la solution de l'équation de Schrödinger nous nous sommes arrêté d'abord au côté formel de l'équation. Quant au fond de la question nous n'y avons pas touché jusqu'à présent; nous ne savons pas ce que c'est qui „vibre". Et néanmoins, l'harmonie universelle s'est déjà manifestée dans la singularité du système périodique des éléments. Que pareille situation est possible, que ce n'est pas un contresens, un fait remarquable nous le démontre: à la découverte de l'équation de Schrödinger on a été toute une demi-année à ignorer ce qui „vibre". Or, ce „quelque chose de vibrant" nous servira par la suite à symboliser les forces les plus étranges, — les forces chimiques.

Tout au début de son activité créatrice, en 1871, Mendeléev écrivait „... alors, certes, la chimie sera en mesure de renoncer au champ hypothétique des idées statiques qui y dominent actuellement et alors surgira la possibilité de l'assujettir à la direction dynamique dont l'application a déjà si bien fructifié dans l'étude de la plupart des phénomènes physiques".

La mécanique ondulatoire nous offre la chance inattendue et sans précédant de réaliser — il est presque permis de s'exprimer ainsi — la dynamique dans la statique, mettant à profit en méme temps l'aspect de la particule-toupie et l'aspect de l'onde stationnaire. Et cet appareil mathématique qui nous est encore si peu accoutumé, est entièrement adéquat à l'étrange mécanisme des forces chimiques qui grâce seulement à une habitude enracinée ne nous frappe pas de stupéfaction à toute heure.

Un atome saisit l'autre d'un coup de pince, dirait-on, le maintient à une distance déterminée, sans se confondre avec lui, tout au contraire en le repoussant à chaque tentative de rapprochement; mais formant avec lui tout de méme un ensemble unique — la molécule. Un choix rigoureux exercé dans leur action, voilà un autre trait particulier aux forces chimiques. Mais leur principale singularité, c'est l'aptitude à saisir un nombre exactement déterminé d'atomes, comme si notre atome était pourvu d'un nombre strictement donné de crochets, auxquels peuvent être accrochés les atomes venant s'y combiner,

jusqu'à ce que le nombre total de crochets disponibles ne soit dépassé. Ce qui est plus étonnant encore, c'est que ces crochets sont disposés selon un certain plan, étirés dans des directions déterminées. Enfin, lorsque tous les crochets de valence sont déjà saturés, il subsiste encore en plus une attraction générale des molécules du fait des forces dites forces de van-der-Waals.

Toute cette multiplicité de manifestations, — quel champ de forces pourrait servir à la décrire?

C'est l'aspect ondulatoire de la mécanique ondulatoire qui se charge de cette tâche. Il crée de nouvelles conceptions, de nouveaux types de forces, nous inspirant en même temps de la méfiance par ses procédés qui nous sont profondément étrangers et parfois un sentiment qui touche au mystique, lorsque se révèlent en lui des ressources qu'on dirait spécialement appropriées à la description de ces forces insolites.

Quant à l'aspect de particule-toupie, nous ne nous bornons pas à y renoncer vu son inutilité — nous le répudions comme franchement nuisible. Et nous sommes d'autant mieux fondés à agir de la sorte, que jusqu'ici nous le mettions à contribution d'une façon en quelque sorte illégale. Il n'est pas loisible de choisir arbitrairement l'aspect d'onde ou de particule et, en tout cas ce n'est pas ici, dans l'atome, que ce dernier aspect est à sa place. Mais il n'en faut pas croire non plus que jusqu'ici nous nous rendions coupables d'un crime. La conception de particule est si propre à l'électron, que tout le monde en fait couramment usage soit volontairement, soit involontairement. Les quantistes les plus rigoureux et les plus abstraits recommandent de faire emploi de ces conceptions de l'ancienne théorie de Bohr à titre d'hypothèse ouvrière ou pour la vivacité du discours. Nous remplacerons le mot de toupie par ceux de „moment de la quantité de mouvement" et par là nous obtiendrons la possibilité de rejeter l'idée d'orbite invariablement liée à la conception de particule, mais toutes les acquisitions formelles de la théorie déjà passées en vue et toutes les dénominations subsistent.

Le „quelque chose de vibrant", dont il vient d'être question, les théoriciens se sont vu astraints à l'avouer être une conception abstraite. Ce n'est pas le déplacement de la corde, fonction des coordonnées et du temps, fonction figurant comme une grandeur inconnue dans le problème de la corde de d'Alembert. C'est une „probabilité de déplacement". C'est une „probabilité" qui vibre et l'intensité des vibrations — le carré de l'amplitude de l'onde, courante ou stationnaire — est précisement la „probabilité pour l'électron de se trouver à l'endroit donné". Nous avons déjà quelque peu pris l'habitude de cette abstraction. Mais il faut tout de même avoir une idée de la façon dont peut surgir et se poser la question de la probabilité. Nous pensons que cette tâche peut nous être facilitée par une allusion, dût-elle n'être pas absolument correcte, — peut-être même totalement incorrecte. Mettons qu'il existe quelque légendaire équation pour le mouvement de tous les électrons, recélant la vérité absolue; la complexité en serait si grande

qu'elle en serait inaccessible à l'entendement humain. Mais une certaine moyenne partielle, prise dans le temps, pourrait déjà admettre l'expression par des symboles mathématiques. Alors, il serait possible de se figurer confusément que dans un mouvement de révolution extrêmement rapide autour du noyau un bref séjour de l'électron, une petite probabilité, s'exprime comme une densité petite au point en question. Or, la somme des probabilités, toujours égale à l'unité, c'est-à-dire la certitude, est l'intégrale de la densité, toute la charge de l'électron, se distendant en une figure de volume, qui est dans l'atome une onde stationnaire, comme l'indique la forme des équations. Ce simulacre d'explication, plus ou moins entaché d'erreur, importe peu dans les calculs et partant ne présente pas de danger. Cela ne fait que tenir lieu ou bien d'un simple refus à la déduction des idées fondamentales, ou bien d'une explication tellement „philosophique" que sa raison d'être pourrait être mise en doute. Nous traiterons par la suite l'équation de Schrödinger comme une chose donnée; ce qui, en elle, vibre, ce que l'on nomme sa fonction propre, comme une onde stationnaire, parfois même parlerons-nous simplement de l'électron, comme d'une onde stationnaire. Souvent on traite l'image confuse de l'électron comme un „nuage", pour autant qu'il s'agit non pas de souligner l'existence même des noeuds, mais le caractère estompé des contours.

Prenons d'abord pour plus de simplicité l'atome d'hydrogène avec un seul électron à moment orbital l égal à zéro et, par conséquent, à nombre magnétique m nul également.

Quelle est ici l'onde stationnaire?

Avant tout elle présente, dans ces conditions, une symétrie sphérique, en sorte que tout changement ne se produit que dans la direction radiale et à titre égal pour tous les rayons. Ensuite la densité de la charge est égale à zéro à l'origine des coordonnées et à l'infini (noeuds), maximum (ventres) à la distance d'un demi-Ångström et diminue extrêmement vite à partir du maximum. Mais néanmoins — et c'est ce qui nous importe — elle n'est nulle part égale à zéro: l'électron passe aussi loin que l'on voudra du noyau, encore que bien rarement.

Ce tableau s'obtient pour $n=1$. En augmentant n d'une unité, un noeud apparaît, entre zéro et l'infini, et deux ventres etc.

Et voici que de cet atome neutre d'hydrogène nous ferons approcher de loin un proton. Quelque éloigné que soit ce proton, l'électron de l'atome d'hydrogène aura toujours fait, tôt ou tard, de l'atteindre, justement parce que la densité de l'électron, nulle part, n'est rigoureusement égale à zéro. Une fois que l'électron a rejoint le noyau et entamé une liaison avec lui, nous avons déjà un atome formé près du second noyau, tandis que le premier subsiste à l'état de proton dénudé. Il est évident par là que, envisagé sous l'aspect de particule, l'électron va changer de noyau, l'énergie va passer par flux alternés d'un noyau à l'autre, il se produira ce qu'on appelle la résonance. Par contre, dans l'aspect d'onde stationnaire un électron forme une onde

stationnaire complexe ayant encore en propre ses noeuds et ses ventres autour des deux noyaux.

Le résultat va nous apparaître évident tout de suite. Mais mettons d'abord à bonne distance non pas un proton, mais un autre atome entier neutre d'hydrogène. Eh bien, dans ce cas également l'électron du premier noyau trouvera à rejoindre le deuxième noyau et vice versa, il doit s'établir un échange d'électrons et d'énergies: encore la résonance. C'est cela qui est le cas le plus concret d'action réciproque qui conduit à des forces d'un type nouveau et c'est l'examen de ce cas que nous allons approfondir, vu que la liaison par un électron ou par trois électrons n'est pas aussi forte ni aussi typique que celle due à deux électrons. En analysant la liason de deux atomes d'hydrogène où participent deux électrons, London et Heitler ont les premiers fait la découverte de ces nouvelles forces de caractère essentiellement chimique, parfaitement analogues à celles que Heisenberg avait mis en évidence entre les deux électrons d'un atome d'hélium.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour deux atomes, mais toujours encore en deuxième approximation, fait voir qu'entre les deux atomes les forces suivantes sont en jeu:

1) En premier lieu, les deux noyaux — les protons — se repoussent mutuellement d'une façon purement classique.

2) En second lieu, chaque électron est attiré par le proton de l'atome voisin d'une façon semi-classique, à savoir non pas comme un point subissant l'action d'un autre point, mais comme le nuage du premier électron dans le premier atome par un point — le proton — du second et *vice versa*.

3) En troisième lieu, les deux électrons des deux atomes contigus se repoussent d'une façon semi-classique, soit: le nuage du premier électron dans le premier atome repousse le nuage du second dans le second.

4) Quatrièmement, quelque chose de tout nouveau. Le nuage du premier électron dans le second atome agit d'une certaine façon complexe sur toute la configuration du noyau et du nuage de ce même premier électron dans le premier atome. Ici entre, en particulier, le produit du deuxième nuage du premier électron par le premier nuage également du premier électron. S'ils se superposent de peu, l'effet en question est faible. Il serait égal à zéro, s'ils ne se superposaient guère, ce qui est impossible d'ailleurs, puisque les nuages sont illimités. On dirait que l'électron aurait fait une „incursion" dans l'atome voisin, pour s'y laisser attirer et en même temps pour attirer cet atome vers le premier. Et il va de soi que la même chose se passe pour l'autre électron.

Cette force est officiellement désignée comme „classiquement inexplicable".

5) Enfin, une cinquième force, également inexplicable en restant sur le terrain classique: l'action du produit du premier et du second nuage du premier électron sur ceux du deuxième et de là action de tout le premier atome sur le second. Or, c'est cette dernière force qui est la plus grande.

Les trois premières sont compréhensibles, „coulombiennes". Les deux dernières sont incompréhensibles: forces „d'échange" ou „de résonance".

Quelles sont ces forces, attraction ou répulsion? La théorie déclare: si les deux électrons sont à spins antiparallèles, les forces d'échange sont d'attraction; si les spins sont parallèles, elles sont de répulsion.

Comme résultat de l'attraction de deux atomes d'hydrogène formant molécule nous avons la neutralisation des spins des deux électrons. Mais il ne faut pas croire qu'en réalité la neutralisation de ces deux toupies magnétiques donne tout le bilan d'énergie: c'en serait trop peu. Loin de là, la neutralisation des deux spins — la liaison covalente de Lewis, qui a deviné le mécanisme de la combinaison des atomes, — n'est qu'un indice de l'attraction s'exerçant, ce n'en est pas la réalisation. Plusieurs auteurs pensent même que c'est un indice d'importance secondaire et qu'il serait plus exact de présenter la chose ainsi; l'accord des deux ondes stationnaires des deux atomes est réglé de la sorte par les spins antiparallèles que dans la molécule en train de formation les deux ondes stationnaires des atomes en viennent à se relier en une seule onde stationnaire stable, appelée une „orbite de liaison".

Quoiqu'il en soit, que ces forces nous soient compréhensibles ou non, que nous nous les expliquions de telle façon ou de telle autre, la théorie les donne, elles peuvent être calculées et les calculs, comme nous le verrons tout-à-l'heure, se trouvent être corrects. Remarquons que précisément ce sont les calculs qui signalent ce phénomène caractéristique: les forces d'échange sont d'autant plus grandes que les deux nuages, les deux ondes stationnaires, se superposent plus complètement.

7. Cette dernière condition n'est pas si importante dans le cas que nous sommes en train d'examiner: un électron *s*, un nuage uni, arrondi, sans saillies. D'une façon générale, une onde n'est pas stationnaire que dans la direction radiale. Elle forme des noeuds suivant les trois coordonnées. Si nous avons non pas un électron *s*, mais, par exemple, un électron *p* en plus de l'enveloppe fermée, le moment *l* n'est pas égal à zéro et l'atome a un axe et, par conséquent, il existe des noeuds orientés en longitude et en latitude.

Imaginons-nous ces profonds noeuds latitudinaux, allant par des surfaces coniques jusqu'à l'origine des coordonnées. Figurons-nous ensuite des noeuds en longitude, également profonds, pénétrant jusqu'à l'axe. Les ondes stationnaires présenteront de larges saillies. Lorsque ces saillies dans les deux atomes se rapprochant se superposent aussi complètement que possible, les forces „d'échange" ont la plus grande valeur et il en résulte une attraction, pourvu que l'antiparallélisme des spins électroniques le permette. La construction des ondes stationnaires suivant les règles générales de la mécanique ondulatoire donne des figures d'atomes, coïncidant miraculeusement avec ce que réclamait la logique et la phantaisie des chimistes. L'analyse semi-quantitative de Slater et de Pauling conduit à deux fortes saillies de l'onde stationnaire des *p*-électrons d'oxygène, venant saisir à angle droit les deux nuages (sphériques) arrondis des *s*-électrons des deux atomes d'hydro-

gène; or, il est bien connu que la molécule d'eau est à angle saillant et cet angle est en effet proche d'un angle droit. Il en est de même pour les trois *p*-électrons de l'azote, qui donne trois langues sur les axes de coordonnées rectangulaires, en sorte que les *s*-électrons des atomes d'hydrogène par elles saisis forment une pyramide à peu près rectangulaire.

Si nous passons en revue les atomes de la première période, laquelle, comme disait encore Mendeléev, fait voir avec le plus de relief la périodicité des propriétés des forces chimiques, nous nous rappelons aussitôt, figurant dans son tableau, la série décroissante qui diverge de son milieu, des valences homéopolaires:

$$LiH,\ BeH_2,\ BH_3,\ CH_4,\ NH_3,\ OH_2,\ FH$$

Il semblerait que cette série se trouvât en contradiction avec ce qui se trouve répété cinq fois au tableau, concernant les électrons *s* et *p*, avec ce qui a été dit au sujet du complètement des groupes s^2 et p^6 et aussi du manque de toupie dans le groupe achevé. Tout cela s'est résumé en la règle qui a été donnée pour trouver le nombre des électrons libres, non accouplés, qui peuvent servir comme organe de liaison par leur nuages. Selon cette règle il faut diminuer d'une unité le degré de multiplicité figurant à gauche en haut du symbole de l'atome au tableau. On obtient alors, comme il est aisé de le lire près d'un groupe quelconque s^2p^6, une suite de nombres d'électrons libres et par conséquent une série de valences:

Li	Be	B	C	N	O	F
1	0	1	2	3	2	1

Et ici il n'y a pas de place, par exemple, pour la liaison quadrivalente du carbone, ni, par conséquent, pour toute la chimie organique.

Mais ici encore la spectroscopie nous vient au secours, faisant voir quelle quantité relativement petite d'énergie est nécessaire pour le processus de désintégration du groupe s^2 et pour l'élévation de l'un des électrons *s* au niveau *p*. Or, dans ces conditions, tous les quatre électrons du carbone dans la deuxième couche *L*, par-dessus la couche extrêmement ferme *K*, obtiennent la possibilité de former des saillies-nuages dans la direction des quatre sommets d'un tétraèdre, comme l'exige la stéréochimie du carbone.

L'idée de l'excitation de l'électron avant la formation d'une liaison chimique nous ramène ainsi à la série primordiale de Mendeléev.

Ensuite, les deux saillies du nuage *p* peuvent être recouvertes par leurs deux pareilles de l'autre atome, chacune par la sienne: nous avons alors une double liaison, par exemple, de deux atomes de carbone, laquelle n'admet plus alors aucun mouvement de révolution d'un atome autour d'un autre. Trois saillies peuvent donner l'origine à une triple liaison.

Il est tout-à-fait évident que les éléments de transition avec des électrons *d* déterminent des saillies ou protubérances encore plus compliquées à faces nombreuses caractérisant des composés multivalents complexes.

Nous voyons de la sorte que les forces chimiques dans toute leur profonde singularité se trouvent reproduites par l'appareil de symbolique mathématique incomparablement original de la mécanique ondulatoire. La conception des électrons non accouplés et la combinaison de deux spins antiparallèles garantit la saturation de la liaison. Le nombre des électrons non accouplés fait la valence. Le défaut d'électrons non accouplés et la profonde compensation de tous les moments dans les enveloppes des gaz rares déterminent leur ténacité à exercer la répulsion dans la proximité et rien qu'une faible attraction de l'ordre des forces de van der Waals à distance. L'idée d'onde stationnaire reproduit les forces dirigées, le mécanisme de l'attraction semblable à des pinces maintenant les atomes liés à une certaine distance. Et si — nous ne nous sommes pas encore expliqués là-dessus — la superposition des nuages fait tendre les atomes les uns vers les autres, toujours est-il qu'à proximité immédiate la répulsion mutuelle des deux noyaux et des deux nuages de même signe prévaut et que l'équilibre a lieu pour une distance déterminée des deux noyaux. C'est autour de cette position que s'effectuent des oscillations donnant les spectres moléculaires connus.

Ces idées, ces conceptions des forces chimiques ouvrent aujourd'hui, de toute évidence, leur marche triomphale, expliquant, calculant à l'avance un phénomène après l'autre, notamment au cours de ces deux ou trois dernières années.

Nous savons que la valence ionique des tableaux de Mendeléev se justifie bien par un schéma purement électrostatique et nous avons déjà indiqué que cet appareil purement électrostatique peut presque aussi exactement représenter et permettre de calculer bien des choses, comme les forces nouvelles dont il vient d'être question.

Presque, et bien des choses. Mais pas tout, ni complètement.

Et les forces dirigées? Ici il n'y a que l'idée d'onde stationnaire qui ait joué un rôle décisif. Et l'inaccessibilité des gaz rares? Du point de vue purement électrostatique il est plus difficile d'enlever le second électron du magnésium ou aluminium que de faire exploder l'enveloppe du néon; mais le tableau nous montre le contraire. Et la saturation même de la valence par combinaison des ions en un dipôle neutre, pourquoi ne procède-t-elle pas dans la voie de la formation d'un liquide atomaire au lieu d'une molécule — bien définie? Et les forces de van der Waals, qui s'obstinent à être trop faibles, au point de vue de l'action mutuelle des dipôles?

Le sentiment s'impose que dans la théorie ionique certain principe quantique nous fait défaut qui pût le faire cadrer avec l'ensemble des idées générales nouvelles sur les forces chimiques en déchiffrant, par exemple, la continuité du passage des molécules atomiques aux molécules ioniques et en mettant en évidence la part, indiquée dans bien des calculs, qui revient aux forces purement ioniques même dans des combinaisons telles que la molécule d'hydrogène. Car l'appareil ionique n'est aucunement étranger en lui même aux idées nouvelles et peut parfaitement s'y ranger à titre de cas

particulier extrême, tandis que la théorie électrostatique se trouve absolument dénuée de ressources en présence de la liaison homéopolaire des atomes.

Il ne fut pas encore possible d'obtenir un système élaboré de théorie de la valence et de la combinaison des atomes et nous sommes réduits à nous en tenir à divers traits particuliers — pleins de signification, il est vrai, — qui nous témoignent jusqu'à quelle profondeur la mécanique ondulatoire a pénétré dans la mécanique chimique. Il est permis de croire que pareil état de choses correspond à la situation actuelle de nos problèmes sur la crête d'une lame qui monte avec une rapidité vertigineuse. La question des forces chimiques envisagées sur la base des ondes stationnaires vient à peine d'être abordée par la fantaisie, par la pensée, par le calcul. Et ici surgit avant tout la question-quel degré de réalité est inhérent à toutes ces conceptions qui se dessinent en ces derniers temps. En admettant même que quelques détails en soient de pure scorie, dûs aux imperfections de la seconde approximation, il est reservé au calcul et à l'expérience de tout peser et de se prononcer en définitive sur leur fécondité, sur leur véracité.

Nous avons dit plus haut qu'il n'y avait pas de branche de savoir mieux vérifié par l'expérience que la mécanique ondulatoire. Or, ce qui nous guide d'une main ferme vers ces forces inexplorées encore, peu comprehensibles, c'est toujours l'empirisme de la spectroscopie, mais de la spectroscopie moléculaire et non plus de la seule spectroscopie atomique. Au cours de ces dernières 12—13 années nos connaissances dans ce domaine ont avancé avec une vitesse peu ordinaire. C'est ici que réside l'un des principaux et aussi des plus concrets procédés d'exploration des molécules.

Les spectres moléculaires, à tenir compte des énergies vibratoires et rotatoires, donnent en nombres nets la distance entre noyaux, les forces de répulsion et d'attraction agissant entre eux dans les oscillations, toute la courbe de l'énergie potentielle de leurs réactions réciproques et en fin de compte tout le processus de désintégration des molécules, y compris leur énergie de dissociation. Il y a déjà plus d'une centaine de molécules simples d'examinées. Les nombres sont souvent présentés avec toute l'exactitude propre à l'analyse spectrale. Les recherches se sont déjà portées sur les molécules complexes. L'analyse du spectre le plus simple de la molécule d'hydrogène et de son ion a atteint un tel degré de raffinement qu'un livre entier a pu lui être consacré.

Ces données précises, c'est là avant tout ce que toute théorie doit savoir reproduire et en fait, ce qu'il y a de plus remarquable peut être, dans la théorie ondulatoire des forces chimiques, c'est que les calculs reconstituent d'autant plus parfaitement la structure de la molécule que les mathématiques parviennent à mieux effectuer ces calculs. La troisième approximation est en général inaccessible aux mathématiques et c'est ici le principal obstacle à l'essor de la théorie des forces chimiques. Mais dans les cas où cette approximation est possible, dans les cas les plus simples de la molé-

cule d'hydrogène et de son ion, le calcul des distances nucléaires, de la courbe du potentiel d'attraction et de l'énergie de dissociation, coïncident de si près avec les données de la spectroscopie qu'il en résulte une affirmation irrécusable du bien fondé en principe des nouvelles méthodes. Il en est de même de la seconde approximation qui, dans les décomptes de la molécule à deux atomes du sodium avec des électrons *s* en dehors de l'enveloppe de la huitaine électronique, ou pour la molécule du lithium hydrogéné dans laquelle les forces réciproques de répulsion servent de contrepoids à l'attraction du cation de lithium et de l'anion d'hydrogène, ainsi que dans plusieurs autres cas donne une exactitude plus que satisfaisante.

8. La situation est donc bien élucidée. En principe, la justesse de la théorie ondulatoire des forces chimiques est hors de contestation. Et ce qui n'importe pas moins, peut-être, — eu égard à ce que les symboles mathématiques à eux seuls ne sauraient suffire aux exigences de notre pensée — cette théorie s'est affirmée capable de créer des figurations, — des modèles, don précieux qui jusque là faisait défaut à la discipline théorique de haute abstraction qu'est le mécanisme ondulatoire. Le simulacre des „mains s'entre-appréhendant" que présentent les protubérances des ondes stationnaires conduit bien plus loin que je ne l'ai eu l'occasion d'indiquer plus haut. Rappelons nous les détails dans le cours de la réaction chimique d'échange, lorsque l'atome se rapprochant fait faiblir coup sur coup la liaison des deux autres atomes et renforce la sienne, comment, notamment dans les calculs de Polanyi, apparaît de plus en plus évidente la nécessité de surmonter la bosse d'énergie potentielle qui symbolise l'énergie d'activation. Ou pensons à l'image théorique due à Slater de la molécule allongée en zig-zag C_7H_{16} de la série grasse. Envisageons encore le schéma de Pauling, qui dans la combinaison des forces de résonance, dans la construction de la molécule de benzène, épuise en principe et cette fois déjà quantitativement, tant les liaisons oscillantes de Kékulé ainsi que toutes les autres liaisons entrecroisées, qu'il fût possible d'inventer.

Toutes ces difficultés accumulées, les propositions de principe fondamentales à asseoir, problèmes inabordables, abstractions inaccessibles, la théorie nouvelle des forces chimiques les a surmonté et cela d'une façon fort singulière. Mais peut-être n'y a-t-elle réussi que pour le sommet une fois atteint, le col franchi — nous remettre en présence des nouveaux obstacles gigantesques que nous oppose l'appareil mathématique?

A l'instar de Galilée qui donna jadis des conceptions fondamentales, procédant encore de l'expérience des phénomènes mécaniques, Mendeléev nous a légué les conceptions à l'origine de la micromécanique qui est l'essence du chimisme en formulant le premier les lois fondamentales de la chimie que nous devons appeler aujourd'hui lois quantiques.

De même que Newton parvint ensuite, clôturant l'ère de l'empirisme astronomique, à proclamer la gravitation et à énoncer les lois généralisatrices de la mécanique sur la base des acquisitions dues aux travaux de Ga-

lilée, ainsi l'empirisme spectroscopique de concert avec les lois quantiques de la chimie conduisit Bohr et ses continuateurs à la découverte des lois de généralisation de la micromécanique et des forces chimiques. Mais Newton découvrait en même temps aussi les principes de l'appareil du calcul infinitésimal, du langage symbolique indispensable pour maîtriser la mécanique et pour l'amener après une évolution de deux siècles, de front avec l'astronomie, à la limpide clarté qui la caractérise.

Pour la micromécanique, pour la chimie théorique cette étape est encore à franchir.

La lourdeur et l'incommodité de l'appareil actuel de la mécanique quantique sont bien connues de chacun qui en a tant soit peu approché. Il ne donne pas l'impression nette de la pensée vivante dans le monde des grandeurs discontinues et apporte une gêne dans la claire compréhension des principes fondamentaux. Tout récemment lorsque, séduit par les belles conceptions de Slater et de Pauling, un groupe de chimistes s'est élancé à la conquête de cette nouvelle voie, il s'est heurté à des „équations séculaires" de degrés élevés et d'une complexité à faire pâlir les astronomes. La deuxième approximation en mécanique ondulatoire, qu'il nous est interdit de franchir jusqu'à nouvel ordre, ne donne pas de promesses exubérantes, et il y a là de quoi rebuter le chercheur.

Et cependant aujourd'hui même combien de fois n'avons-nous pas eu à signaler des clartés, des perspectives lumineuses à divers tournants de l'aspect ondulatoire de la micromécanique et il est difficile de nous défaire de l'impression qu'un symbolisme réussi pourrait encore renverser toutes nos idées et nous ouvrir de nouvelles voies là où dans un aveuglement temporaire nous ne voyons que brouillard et nuages.

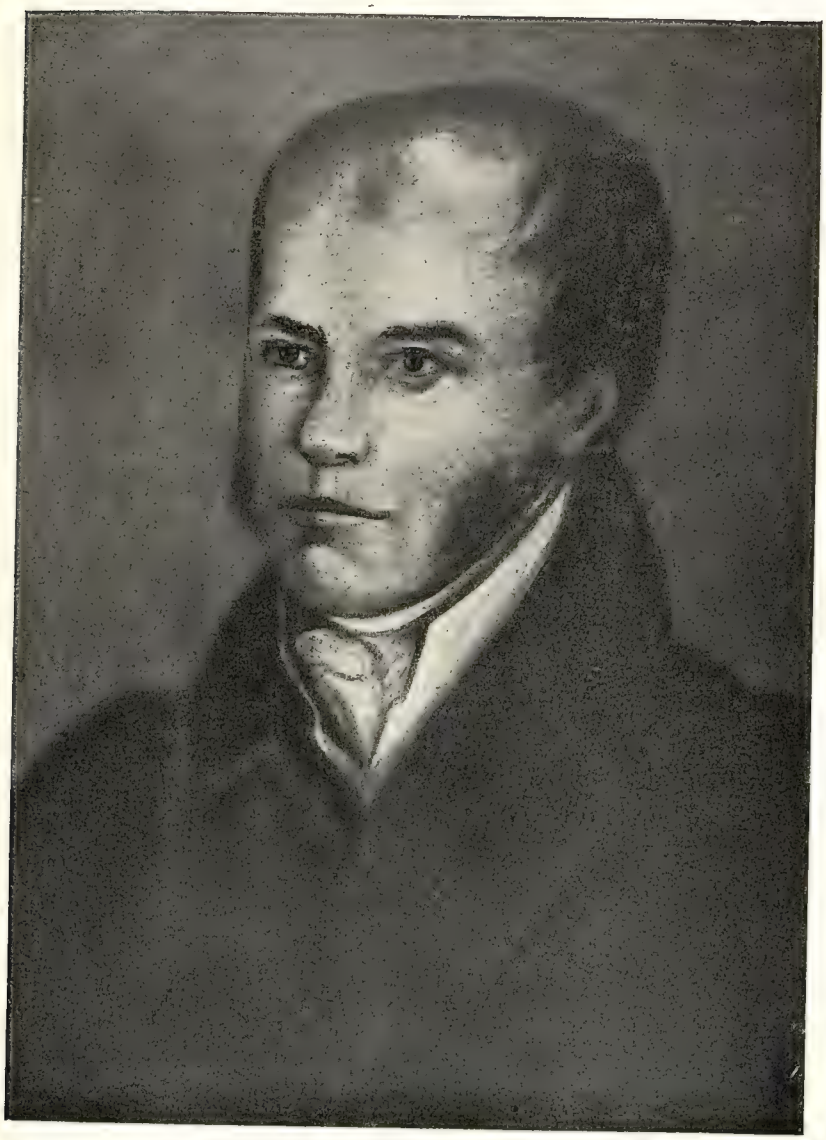
Comment cela va-t-il se passer? Faudra-t-il que nous attendions encore deux cents ans, comme après Newton?

Il faut bien dire aujourd'hui que les problèmes de la micromécanique sont d'une difficulté incomparable par rapport à ceux de la mécanique classique. Envisageons le problème mathématique à l'ordre du jour, d'un caractère purement auxiliaire et transitoire, mais en lui même de vaste envergure et d'immense portée, celui de nous rendre maîtres de centaines de nombres relatifs aux niveaux d'énergie que l'analyse spectrale nous fournit pour chaque atome. Il en a déjà été question plus haut. A cette heure, ni les dimensions immenses du problème, ni les méthodes de solution n'en sont encore établies. Et il sera résolu, tout de même, puisque c'est la chimie qui l'exige.

Quand cela?

Et encore, n'est ce pas là le problème fondamental auquel je faisais allusion tout-à-l'heure? Quand la chimie va-t-elle donc se libérer de la tutelle de l'analyse spectrale qu'elle subit jusqu'à présent? A quand la création de la mécanique chimique réelle planant au-dessus de tout empirisme, tant chimique que spectroscopique?

Nous croyons pouvoir dire si la micromécanique se présente à nous des dizaines de fois plus compliquée que la mécanique classique, en revanche l'essor au travail, s'accélérant sans cesse à partir des premières étapes, de Mendeléev aux commencements de la théorie de Bohr, et davantage encore de ces commencements à nos jours, fait voir que le nombre des travailleurs sur ce terrain s'est accru dans des proportions de centaines de fois relativement au temps de Newton et par conséquent non pas des centaines, mais peu de dizaines d'années devraient s'écouler jusqu'à l'époque du couronnement de l'édifice dont Mendeléev a posé les bases. Et bien des personnes ici présentes sont destinées à voir s'établir cette nouvelle ère de la puissance humaine.



Иван Павлович Менделеев (17 февраля 1783 г. — 13 октября 1847 г.), отец Д. И. Менделеева. По окончании С.-Петербургского педагогического института в 1807 г. (первый выпуск) был учителем, затем директором гимназии в Тобольске.

Ivan Pavlovič Mendeléev (né le 17 Février 1783, mort le 13 Octobre 1847), père de D. I. Mendeléev. Ayant terminé ses études en 1807 à l'Institut Pédagogique de St. Pétersbourg, fut précepteur, puis directeur du gymnase de Tobolsk (Sibérie).

F. Paneth
London

CHEMISCHE ELEMENTE UND URMATERIE; MENDELEEVS ANSICHT UND DER HEUTIGE STANDPUNKT

In der gestrigen Sitzung des Kongresses hat Herr Prof. Bajkov über Mendeleevs wissenschaftliches Werk und namentlich über seine grösste Leistung, die Aufstellung des Periodischen Systems, gesprochen. Das immer steigende Interesse, das in den letzten Jahren dem Periodischen System entgegengebracht wird, beruht nicht nur, wie zu Mendeleevs Zeiten, darauf, dass es die Grundlage der chemischen Systematik ist, sondern noch mehr auf seiner Bedeutung für die Frage nach dem Aufbau der chemischen Elemente, nach ihrer Bildung und ihrem Zerfall, nach ihrer künstlichen Synthese und Verwandlung, kurz für die Frage der „Urmaterie", — um diesen historischen Ausdruck für den ganzen Komplex von Problemen zu verwenden. Ja man hofft bereits, auch das Rätsel der Zusammensetzung der Atomkerne durch eine Anwendung der Prinzipien des Periodischen Systems lösen zu können, wie dies vor kurzem Lord Rutherford in einem zu Ehren Mendeleevs vor der Londoner Chemical Society gehaltenen Vortrag als die Aufgabe der Zukunft bezeichnet hat.[1]

Es ist nun psychologisch sehr interessant, dass Mendeleev selber sich gegen diese Entwicklungsrichtung — deren Anfänge schon zu seinen Lebzeiten sichtbar waren — durchaus ablehnend verhalten hat. Er leugnete, dass das Periodische System irgend eine Bedeutung für die Frage nach dem Aufbau der chemischen Elemente habe und wandte sich bei verschiedenen Gelegenheiten energisch gegen die Hypothese einer Urmaterie. Kurz nach der Aufstellung des Periodischen Systems war dies gewiss verständlich, da Mendeleev seine Entdeckung nicht dadurch diskreditieren lassen wollte, dass man sie mit einer aus dem Altertum stammenden philosophischen Konzeption auf eine Stufe stellte; er war begreiflicher Weise gekränkt, als der grosse französische Chemiker Berthelot das Periodische System mit der Prout'schen Hypothese und alchimistischen und griechischen Spekulationen in einem Atem nannte,[2] und bemühte sich darum den Trennungsstrich zwischen dem Perio-

[1] Lord Rutherford, Journ. Chem. Soc., London, 1934, 635, p. 642.

[2] M. Berthelot, Les Origines de l'Alchimie, Paris, 1885, p. 312. Es ist bemerkenswert, dass die Leistung Mendeleevs auch heute noch bei führenden französischen Chemikern eine sehr kühle Beurteilung findet. S. z. B. C. Urbain, Les disciplines d'une Science, Paris, 1921, pp. 85—95.

dischen System und dem Gedanken der Urmaterie möglichst streng zu ziehen. Ich möchte Ihnen dies durch ein paar wörtliche Zitate aus seinen Schriften beweisen, wobei ich sehr bedauere die Original-Veröffentlichungen in russischer Sprache nicht lesen zu können. Ich muss mich auf die deutschen und englischen Übersetzungen verlassen, die aber gewiss in den meisten Fällen zuverlässig sind;[1] in einzelnen zweifelhaften Punkten war Herr Prof. M. Bloch (Leningrad) so liebenswürdig, mir den genauen Sinn des russischen Originales zu erklären.

Von der Urmaterie behauptet Mendeleev, nicht ohne eine gewisse Berechtigung: „We see that all which is imperfectly worked out, new and unexplained... has been used to justify it",[2] und legte darum grösstes Gewicht auf die Feststellung, dass „the periodic law... has been evolved independently of any conception as to the nature of the elements; it does not in the least originate in the idea of a unique matter; and it has no historical connection with that relic of the torments of classical thought".[3]

Diese bestimmte — und mit Mendeleevs späterer Haltung in dieser Frage völlig übereinstimmende — Erklärung ist oft übersehen worden. Noch im Jahre 1921 erklärte der sehr verdiente französische Erkenntnistheoretiker Émile Meyerson im Hinblick auf die Entdeckung des Periodischen Systems: „Il eût été absurde de rechercher des relations entre les propriétés des éléments, si l'on n'avait pas eu au fond l'idée de l'unité de la matière".[4]

Wenn wir es demnach ohne weiteres verstehen, dass Mendeleev die vom Gedanken der Urmaterie zweifellos unabhängige experimentelle Basis des Periodischen Systems betonte, ist es doch sehr überraschend, dass er auch umgekehrt jede Bedeutung des Periodischen Systems für die Annahme einer zusammengesetzten Natur der chemischen Elemente leugnete und diese als letzte, nicht weiter erklärbare Wesenheiten annahm. Diesen Standpunkt hat er auch noch in den letzten mir zugänglichen Veröffentlichungen beibehalten. So schrieb er in der Vorrede zur 7. Auflage seines Lehrbuchs (Nov. 1902): „The more I have thought on the nature of the chemical elements, the more decidedly have I turned away from the classical notion of a primary matter, and from the hope of attaining the desired end by a study of electrical and optical phenomena".[5] An vielen Stellen des Buches kehrt er zu dem Verhältnis der chemischen Elemente zur Urmaterie zurück. „By many methods, founded both on experiment and theory, has it been tried to prove the compound nature of the elements. All labour in this direction has as yet been in vain, and the assurance that elementary matter is not so homogeneous (single) as

[1] Bei der Zitierung von Stellen aus Mendeleevs Lehrbuch benutze ich die letzte im Ausland erschienene Ausgabe, die englische Übersetzung der 7. russischen Auflage: „Principles of Chemistry", London, 1905.

[2] Faraday Lecture, Journ. Chem. Soc., London, 1889, p. 643; Pr. of Chem., II, 497.

[3] Faraday Lecture, Journ. Chem. Soc., London, 1889, p. 644; Pr. of Chem., II, 498.

[4] Émile Meyerson. De l'Explication dans les Sciences, Paris, 1921, I, p. 304.

[5] Pr. of Chem., I, p. XIV.

the mind would desire in its first transport of rapid generalization is strengthened from year to year".[1] The periodic law „affords no more indication of the unity of matter or of the compound character of our elements, than the law of Avogadro".[2]

„The results of my labour in the study of matter show me two ... properties in matter: (1) the mass which occupies space and evinces itself in ... weight, and (2) the individuality expressed in chemical transmutations and most clearly formulated in the notion of the chemical elements".[3] „For me the conceptions of the chemical elements and what (beyond any atomic theory) we consider as their atomic weights belong to those primary conceptions of all natural science, like those of mass or quantity of matter".[4]

Gegen Ende seines Lebens, im Jahre 1902, schrieb Mendeleev einen „Versuch einer chemischen Auffassung des Äthers". In dieser eigenartigen Schrift betrachtet er den Weltäther als leichtestes Element (sein Atomgewicht sollte 1 Millionstel von demjenigen des Wasserstoffs betragen). Leitend war für ihn dabei, wie er selber sagt, ein gewisses Einheitsstreben: „In endeavouring to clothe the conception of the «ether» with a chemical dress, and so render it an actual, real possibility in harmony with the purely realistic periodic law, I think I am serving the cause of unity in natural philosophy".[5] Für jeden anderen wäre es nahe liegend gewesen, dieses leichteste chemische Element gleichzeitig als Urmaterie aufzufassen, aus der die anderen Elemente aufgebaut sind, aber Mendeleev wandte sich sofort auch gegen diese Form einer Prout'schen Hypothese: „I cannot admit this". „I do not see that such an admission would in any way facilitate or simplify our understanding of the substances and phenomena of nature". „It is simpler to admit the germs of individuality in the material elements than elsewhere".[6]

Mendeleevs so entschieden ablehnende Haltung wird noch merkwürdiger, wenn man sie mit der von Lothar Meyer vergleicht, der gleichzeitig und unabhängig die wesentlichen Züge des Periodischen Systems der Elemente fand. Es ist allgemein bekannt, dass der durchschlagende Erfolg in der Frühgeschichte des Periodischen Systems die Voraussage der Eigenschaften noch unentdeckter Elemente war, die später in völliger Übereinstimmung mit den Prophezeiungen gefunden wurden. Dies ist die ganz persönliche Leistung Mendeleevs gewesen. Lothar Meyer selber hat es betont: „Ich gestehe bereitwillig zu, dass mir die Kühnheit zu weitgehenden Vermutungen fehlte, wie sie Herr Mendeleev mit Zuversicht aussprach".[7] Auf der anderen Seite aber hat Lothar Meyer von Anfang an als den wichtigsten Punkt die Frage be-

[1] Pr. of Chem., I, p. 20.
[2] Faraday Lecture, Journ. Chem. Soc., London, 1889, p. 644; Pr. of Chem., II, 498.
[3] Pr. of Chem., II, p. 30.
[4] Ebenda, II, p. 33.
[5] Pr. of Chem., I. p. XV.
[6] Ebenda, II, p. 522.
[7] Lothar Meyer, Ber. d. Deutschen Chem. Ges., **13**, 259 (1880).

trachtet, ob die chemischen Elemente einfach oder zusammengesetzt sind. Er stand damals unter den Chemikern mit diesem Interesse ziemlich allein, wie er in seinem Buch „Moderne Theorien der Chemie" betont: „Die Beantwortung, ja die Besprechung der Frage nach dem Wesen der Atome ist von der Chemie selten gesucht, meistens umgangen oder ganz vermieden worden".[1] In diesem Punkt war nun wieder Lothar Meyer kühner als die Mehrzahl seiner Fachgenossen, einschliesslich Mendeleev. Er sprach es von vornherein als seine Überzeugung aus: „Die Existenz von einigen 60 oder noch mehr grundverschiedenen Urmaterien ist an sich wenig wahrscheinlich".[2]

Vergleichen Sie das „an sich wenig wahrscheinlich" Meyers mit den verschiedenen Aussprüchen Mendeleevs, dass ihm die Individualität der chemischen Elemente etwas Letztes, nicht weiter Zurückführbares zu sein scheine. Dann werden Sie wohl nicht zweifeln, dass sich hier ein Gegensatz philosophischer Grundanschauungen offenbart; denn das experimentelle Tatsachenmaterial, das beiden Forschern zu Gebote stand, war praktisch dasselbe. Wir wissen heute, dass die weitere Entwicklung auf diesem Gebiete Meyer und nicht Mendeleev recht gegeben hat. Ich brauche in diesem Kreise nicht daran zu erinnern, welche grossartigen Erfolge die Versuche hatten — die bis auf J. J. Thomson zurückgehen und deren neue Entwicklung sich in erster Linie an die Namen Rutherford, Bohr und Pauli knüpft — einen Aufbau der chemischen Elemente aus elektrischen Urbestandteilen anzunehmen, und mathematisch deduktiv, auf Grund ganz weniger Annahmen, ihre individuelle Verschiedenheit und ihre im Periodischen System ausgedrückten Beziehungen zu erklären.

Aber würde darum Mendeleev heute seine Ansicht über die fundamentale Bedeutung der Individualität der Elemente ändern? Es kann kein Zweifel sein, dass er das Gewicht der physikalischen Erkenntnisse vollständig anerkennen würde, denn er liess es trotz seiner in vielen Fragen (z. B., der elektrolytischen Dissoziation) stark persönlich gefärbten Ansichten niemals an Verständnis für die Gründe der Gegner fehlen. Aber ich glaube doch, dass etwas sehr wesentliches seiner philosophischen Grundüberzeugung von den Fortschritten der Physik unberührt geblieben wäre, und auch heute noch mit Recht verteidigt werden könnte. Und gerade die „Philosophical Principles of our Science" bezeichnet er als den eigentlichen Inhalt seines Lehrbuches.[3] Ich will im folgenden auseinander setzen, worin mir der Charakter dieser seiner philosophischen Ansicht, die chemischen Elemente betreffend, zu liegen scheint. Eine solche Untersuchung hat heute besonders auch deswegen Interesse, weil jetzt sehr häufig die Ansicht zu hören ist, dass die Chemie sich in Physik auflösen solle und werde. Das Beispiel Mendeleevs scheint mir gut geeignet, einen fundamentalen Unterschied in den Prinzipien beider Wissenschaften zu beleuchten, und von diesem Standpunkt aus seine eben besprochene, zunächst überraschend scheinende, Haltung zu deuten.

1 Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 5. Auflage, Breslau, 1884 p. 129.
2 Ebenda, p. 134.
3 Pr. of Chem., I, p. VIII.

Zunächst müssen wir genau feststellen, was Mendeleev meint, wenn er die Individualität der chemischen Elemente als letzte Realität ansehen will, ebenso wie die Masse. Selbstverständlich nicht die Eigenschaften etwa eines Metalles, die sofort verschwunden sind, wenn das Metall eine chemische Verbindung eingeht. Es ist zu beachten, dass Mendeleev an verschiedenen Stellen seiner Schriften eine Unterscheidung macht zwischen „einfachen Körpern" und „Elementen": „Ein einfacher Körper ist etwas Materielles, Metall oder Metalloid, mit physikalischen Eigenschaften und chemischer Reaktionsfähigkeit begabtes. Dem Begriff vom einfachen Körper entspricht das Molekül aus einem... oder mehreren Atomen bestehend... Dagegen sind als Elemente diejenigen materiellen Bestandteile der einfachen und zusammengesetzten Körper zu bezeichnen, welche das physikalische und chemische Verhalten derselben bedingen. Dem Elemente entspricht der Begriff Atom".[1]

Ich glaube, dass Mendeleev hier eine sehr wichtige begriffliche Unterscheidung einzuführen versucht hat, die aber merkwürdigerweise in der deutschen und englischen Literatur sehr wenig beachtet worden ist. (Einzelne französische Chemiker, z. B. G. Urbain,[2] haben sie sich zu Eigen gemacht.) Der Grund dafür scheint mir einerseits darin zu liegen, dass die von Mendeleev gewählten Ausdrücke nicht zweckmässig sind, und dass er andererseits auch durch Bezugnahme auf das Begriffspaar Molekül und Atom nicht den wesentlichen Punkt getroffen hat. Es ist kaum möglich in der Chemie einen Gegensatz einzuführen zwischen Elementen und einfachen Körpern, da die Definition des Elementes seit Lavoisier auf den einfachen Körper gestützt wird.[3] Und noch weniger glücklich scheint es mir, Element und Atom, einfacher Körper und Molekül, paarweise gleichzusetzen; denn abgesehen davon, dass es einfache Körper gibt, deren Moleküle nur aus Atomen bestehen, gehören Molekül und Atom zweifellos zu ein und derselben Gruppe naturwissenschaftlicher Begriffe, während der wesentliche Unterschied zwischen Element und einfachem Körper (diese Worte hier in Mendeleevs Sinne gebraucht!) nach meiner Ansicht darin liegt, dass sie erkenntnistheoretisch zu ganz verschiedenen Sphären gehören.

Ich habe vor 3 Jahren in einem Vortrag den Versuch gemacht, die „erkenntnistheoretische Stellung des chemischen Elementbegriffes" näher zu definieren, und dabei namentlich auch der Doppelbedeutung, die Mendeleev im Auge hatte, gerecht zu werden. Da der Vortrag an schwer zugänglicher Stelle erschienen ist,[4] möchte ich mir gestatten, hier kurz einiges daraus zu wiederholen.

[1] Annalen der Chemie u. Pharmazie, 8. Supplementband, 1871, p. 133.

[2] G. Urbain, loc. cit. Die Ausführungen p. 75 ff. über die Begriffe „Element" und „einfacher Stoff" verraten deutlich den Einfluss von Mendeleev.

[3] Siehe dazu weiter unter Anm.[1] auf Seite 126.

[4] Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, Naturwissenschaftliche Klasse, 8, Heft, 4. Niemeyer, Halle a. S., 1931.

Wenn Philosophen oder, wie es häufig geschieht, theoretische Physiker sich mit der Erkenntnistheorie der modernen, nicht-biologischen Naturwissenschaften beschäftigen, wird in der Regel nur die Physik berücksichtigt; die chemischen Begriffe bieten aber manche Besonderheiten. Wie jede Naturwissenschaft ging auch die Chemie von der naiv-realistischen Weltansicht aus und sah sich allmählich zu Korrekturen an ihr genötigt; charakteristisch für sie ist es nun, dass sie in der Anbringung dieser Korrekturen nicht so weit fortgeschritten ist, wie, z. B., die Physik, ja dass es sogar zum Wesen ihrer Grundbegriffe gehört, dass sie noch recht viel „naiv-realistischen Rückstand" bewahrt haben.

Betrachten wir in dieser Hinsicht den Stoffbegriff, auf dem das ganze Lehrgebäude der Chemie beruht, und der auch für den uns hier interessierenden Element-Begriff grundlegend ist. Bekanntlich ist seit langem das Ziel der Physik die Zurückführung der sinnlichen Qualitäten auf quantitative Bestimmungen; die Natur wird qualitätslos angenommen, und nur unseren Vorstellungen kommen die Eigenschaften von Farbe, Ton, Geschmack, Geruch, usw. zu. Doch wenn man mit den Waffen der Erkenntniskritik dem Problem des Stoffes etwas schärfer zu Leibe geht, so enthüllt sich — wie schon von vielen Seiten dargelegt — die Tatsache, dass nicht nur von seinen sinnlichen Eigenschaften keine als in der Natur existierend angenommen werden darf, sondern dass er sich überhaupt verflüchtigt. Der alte, schon von den griechischen Atomistikern eingenommene Standpunkt, dass nur Grösse, Gestalt und Bewegung real, Farbe, Geruch usw. aber Erscheinungen seien, der später von Locke in der Unterscheidung primärer und sekundärer Qualitäten erneuert wurde, bezeichnet nur einen willkürlichen, wenn auch für die Naturwissenschaften sehr zweckmässigen Haltepunkt in diesem Auflösungsprozess. Die subjektive Natur der nach dieser Auffassung vermeintlich noch den Dingen selbst zukommenden primären Qualitäten wurde durch die idealistischen Gedankengänge (Berkeley, Hume, Kant) nachgewiesen, und auch Vertreter des transzendentalen Realismus, die von der Existenz einer bis zu einem gewissen Grade erkennbaren Natur ausser uns überzeugt sind, sehen sich genötigt, wenn sie die Atomistik konsequent zu Ende denken, den Stoff für „nichts Wirkliches, sondern nur eine Erscheinung im und fürs Bewusstsein" zu erklären, die durch das Zusammenwirken nahe beieinander liegender Kräfte hervorgebracht wird.[1]

Es ist nun besonders interessant, dass unabhängig von diesen philosophischen Überlegungen auch die Fortschritte der theoretischen Physik zwangsläufig zur völligen Auflösung des Stoffbegriffes geführt haben. Die Zeiten der klassischen kinetischen Theorie der Materie sind längst vorüber; die Moleküle und Atome sind keine soliden Kugeln mehr, der ihnen zugeschriebene Raum ist nur von elektrischen Kräften erfüllt, welche von den positiven Kernen und negativen Elektronen ausgehen. Nun könnte man

[1] E. v. Hartmann, Grundriss der Erkenntnislehre, Bad Sachsa, 1907, p. 73.

Kerne und Elektronen noch als letzte Reste des alten Stoffbegriffes auffassen, wenn nicht die moderne Quantenmechanik zu der Annahme gezwungen hätte, dass die Bewegungen dieser Teilchen gar nicht in dem uns vorstellbaren dreidimensionalen Raum erfolgen, sondern in Räumen viel höherer Dimension. Damit fällt die letzte Möglichkeit in irgendeinem Sinne an dem uns vertrauten Stoffbegriff festzuhalten; jede Anschaulichkeit ist aufgegeben und gleichzeitig die Berechenbarkeit auf eine nie vorher erreichte Höhe gehoben. Hier erntet die Physik die Frucht eines Baumes, der vor Jahrhunderten gepflanzt worden ist. Von Galilei [angefangen, wurde immer mehr und mehr Gewicht auf die mathematische Formulierung gelegt; die Erfolge dieser Methodik ermutigten zu immer weiterem Fortschreiten auf der eingeschlagenen Bahn, und wir dürfen uns nicht wundern, wenn heutige Physiker ähnlich wie die alten Pythagoräer das eigentliche Wesen der Welt in mathematischen Beziehungen sehen.[1]

Die Chemie hat diesen Entwicklungsgang nicht mitgemacht! Wenn Farbe, Geschmack, Geruch usw. sekundäre Qualitäten genannt werden, nun so sind es eben gerade die sekundären Qualitäten, an denen die Chemie Interesse nimmt; und es ist in vielen Fällen weitaus am einfachsten, so zu verfahren, als ob die sekundären Qualitäten Eigenschaften der Stoffe selber wären. Bei Geschmack und Geruch, z. B., liegen ihre objektiv-realen Voraussetzungen noch so gut wie völlig im Dunkeln, da sie aber in der Chemie zur Charakterisierung der Stoffe auch heute noch wie in den alten Tagen eine bedeutende Rolle spielen, bleibt den Chemikern gar nichts anderes übrig, als in ganz naiv-realistischer Weise die Eigenschaften des Geschmackes und Geruches den Stoffen selber beizulegen. Tatsächlich nimmt auch niemand daran Anstand, von dem salzigen Geschmack des Chlornatriums, dem üblen Geruch des Schwefelwasserstoffes zu reden. Wir befinden uns hierbei, wie gewiss nicht näher ausgeführt werden muss, noch mit beiden Füssen auf dem Boden des naiven Realismus und zwar, wie gleich hier betont werde, ohne irgend einen Nachteil dieser philosophischen Unklarheit zu verspüren. Ja auch bei jener „Eigenschaft der Stoffe", die am leichtesten auf quantitative Bestimmungen zurückgeführt werden kann, bei der Farbe, wird zum Zweck der chemischen Charakterisierung meist darauf verzichtet; Zinnober „ist" rot, Gold „ist" metallisch glänzend. Eine exaktere zahlenmässige Aussage durch Einführung der verschiedenen Konstanten wäre zwar in solchen Fällen möglich, aber meist zu umständlich.

Für jene, die der Chemie ferner stehen, sei die Bedeutung der sekundären Qualitäten für diese Wissenschaft noch mit ein paar Worten erläutert. Zur Charakterisierung der Stoffe macht die chemische Analyse von allen sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften Gebrauch. In erster Linie natürlich von den optischen; das Sehen spielt in der Chemie eine so hervorragende Rolle, dass der polnische Erkenntnistheoretiker Kozlowski sogar soweit

[1] Siehe, z. B., Sir James Jeans, The Mysterious Universe, Cambridge, 1930, p. 127 ff.

ging zu behaupten: „la chimie est le résultat de la différence qualitative des impressions visuelles“,[1] worin wir ihm allerdings nicht beistimmen möchten. Die Bedeutung der Geruchswahrnehmungen in der Chemie bedarf keiner Erwähnung; das häufige Auftreten charakteristischer Gerüche hat ihr in den weitesten Kreisen einen schlechten Namen gemacht. Geschmacksempfindungen werden heute zwar seltener als von früheren Chemiker-Generationen zur Identifizierung der Stoffe benutzt, doch eine der wichtigsten Stoffgruppen, die Säuren, erinnern durch ihren Namen ständig daran. Das „Knistern“ mancher Salze beim Erhitzen, das „Knirschen“ der Kieselsäure beim Reiben, das „Zinngeschrei“ usw., sind Beispiele für die Benutzung der Gehörswahrnehmungen in der Chemie, ebenso wie der „warme Griff“ des Goldes, die „Schlüpfrigkeit“ der mit Lauge befeuchteten Haut, das Gefühl eine „fettige Substanz“ berührt zu haben, jedem Chemiker bekannte Begriffe aus der Sphäre der Tastempfindungen sind. Auf der anderen Seite wird auch die Synthese einer bestimmten chemischen Substanz nur wegen ihrer sekundären Qualitäten angestrebt. Der Wert eines Farbstoffes beruht (verzeihen Sie das Aussprechen dieser Selbstverständlichkeit!) auf seiner Farbe, die Bedeutung der „Verflüssigung der Kohle“ liegt darin, dass aus dem festen Kohlenstoff und dem gasförmigen Wasserstoff ein flüssiger Brennstoff gemacht wird.

Man kann diese Dominanz der sekundären Qualitäten in der Chemie auch nach der psychologischen Seite hin verfolgen. Es ist kein Zufall, dass gerade von den grossen Chemikern eine besondere Fähigkeit in der Beobachtung stofflicher Eigenschaften berichtet wird. Wer etwa das klassische Buch von Bunsen über Flammen-Reaktionen liest, wird nicht zweifeln, dass er die Fähigkeit besass, sehr feine Farbunterschiede wahrzunehmen. In Liebig's Biografie finden wir, dass sein Geruchsgedächtnis ihm noch nach Jahren die Wiedererkennung eines Stoffes ermöglichte, den er ein einziges Mal in den Händen gehabt und gerochen hatte. Von Baeyer ist bekannt, dass er den Verlauf der ihn interessierenden Reaktionen ohne komplizierte Apparaturen und Messapparate oft aus einem einfachen Reagenzglas-Versuch zu erkennen vermochte. Diese Beispiele liessen sich beliebig vermehren. Wie ganz anders ist der Typus des Physikers, namentlich des theoretischen Physikers! Wie sehr überwiegt bei den Gründern und Führern dieser Wissenschaft die Freude an der mathematischen Abstraktion; nur sehr selten kommt es vor, wie etwa im Falle Boyles, dass Begabung für theoretisches Denken und für praktische Laboratoriumsarbeit vereinigt sind.

Mendeleev gehörte sicher zu dem Forschertypus, der sich an der Buntheit der Erscheinungen — den sekundären Qualitäten — freut. Dies geht aus vielen Stellen seiner Schriften hervor; so etwa, wenn er erklärt: „For Chemistry matter is an entire world of life, with an infinite variety of indivi-

[1] W. M. Kozlowski, Bibliothèque du Congrès International de Philosophie, III, Paris, 1901, p. 529.

duality, both in the elements and in their combinations".[1] (In Parenthese sei erwähnt, dass man die Lebhaftigkeit seiner Vorstellungen und die Anschaulichkeit seines Denkens auch bei der Sektion seines Gehirnes anatomisch ausgeprägt finden wollte, und zwar in der bevorzugten Ausgestaltung der linken Parietalregion.[2])

Um einen kurzen Ausdruck für die hohe Bedeutung der sekundären Qualitäten in der Chemie zu haben, wollen wir ein Wort benutzen, dass auf den deutschen Philosophen Fechner zurückgeht; mit „Tagesansicht" bezeichnete er die dem naiven Menschen (und dem Chemiker!) vertraute Vorstellung einer Welt, in der es Farbe, Geruch, Töne usw. objekiv existierend gibt, im Gegensatz zur „Nachtansicht" der Physik, die alle diese Erscheinungen nur als Schein betrachtet und durch Zurückführung auf irgendwelche mathematischen Bestimmungen erklären will.[3] Wir können sagen, dass der Chemiker bei seinen Beschreibungen an der „Tagesansicht" festzuhalten sucht.

Die Chemie ist aber nicht nur eine beschreibende, sondern auch eine erklärende Wissenschaft. Dass man zur Beschreibung der Stoffe in dieser einfachen Weise auf dem Standpunkt des naiven Realismus verharren kann ist verständlich, aber kann man auch eine Erklärung der chemischen Umsetzungen damit geben? Dies führt uns ganz allgemein zu der Frage, ob sich eine naturwissenschaftliche Theorie auf qualitativen Erklärungen aufbauen lässt.

Die Geschichte der Naturwissenschaften kennt einen grossartigen Versuch in dieser Richtung, die Physik des Aristoteles. Seine Haltung in erkenntnistheoretischen Fragen ist im wesentlichen durch den Gegensatz gegen die Atomistiker bestimmt. Er wollte nichts zu tun haben mit ihrer Unterscheidung einer objektiv realen Welt, in der es nur die primären Qualitäten gibt, und einer Welt des Scheines, der sekundären Qualitäten. Er war Anhänger des naiven Realismus. Vom Standpunkt der Entwicklung der physikalischen Erkenntnis müssen wir sagen, dass die Atomistiker tiefer gesehen und eine für die Naturwissenschaften wesentlich tragfähigere Grundlage geschaffen haben. Nicht mit Unrecht ist von Malebranche gegen Aristoteles eingewendet worden, dass seine Physik eigentlich nur Logik ist. Gerade auf dem uns interessierenden Gebiete, in der Chemie, hat sie völlig versagt; mit aristotelischen Prinzipien lässt sich auch mit grösstem Scharfsinn die Entstehung einer chemischen Verbindung nicht erklären.[4] Doch darf nicht übersehen werden, dass nicht nur die abstrakt-logische Scholastik, sondern auch die praktische Alchimie Jahrhunderte hindurch im Wesentlichen an der Physik des Aristoteles festhielt und hierbei gewisse Erfolge

[1] Pr. of Chem. I, p. XI.

[2] W. v. Bechterew und R. Weinberg (Anatomische und entwicklungsgeschichtliche Monographien, herausgegeben von P. P. Roux, 1. Heft, Leipzig, 1909).

[3] G. T. Fechner, Die Tagesansicht gegenüber der Nachtansicht, Leipzig, 1879.

[4] Siehe dazu K. Lasswitz, Geschichte der Atomistik, Leipzig, 1890, 1. Band, p. 237.

erzielte, die ich hier als bekannt voraussetzen darf. Die fundamentalen Qualitäten des Aristoteles waren Feuchtigkeit und Wärme (und ihre Gegensätze), die der Alchemisten Brennbarkeit, Feuerbeständigkeit und Flüchtigkeit, repräsentiert durch die Prinzipien Schwefel, Salz und Quecksilber.

Auch in späterer Zeit gab es in den Naturwissenschaften noch bedeutungsvolle qualitative Erklärungsversuche. Die Phlogiston-Theorie war eine rein qualitative Lehre, und ihre Verdienste für die Entwicklung der Chemie sind heute wohl unbestritten (wenn auch Mendeleev persönlich anderer Ansicht darüber war und sie als „metaphysical and metachemical" bezeichnete).[1] Ja sogar auf dem Boden der neueren Physik haben qualitative Theorien nutzbringend gewirkt; es ist interessant, dass Carnot sein Prinzip unter der Annahme eines Wärmestoffes abgeleitet hat, obwohl er bereits dazu neigte, die Wärme als eine Art der Bewegung anzusehen. Und als Lavoisier, dessen entscheidende Argumente quantitativer Natur waren, seine erste Element-Tabelle aufstellte, behielt er nicht nur im Licht- und Wärmestoff die qualitativen Prinzipien bei, sondern auch im Oxygène, dem Sauerstoff; dieser war der Träger der saueren Eigenschaften, ganz in derselben Weise, wie das Phlogiston der Träger der Brennbarkeit war. Noch weiter gegen die Gegenwart zu: Liebig betonte, dass man geneigt sei, für jede auffallende Farbe nach einem färbenden Prinzip zu suchen;[2] zu seiner Zeit, als die meisten Farbstoffe anorganischer Natur waren, erwartete man, das färbende Prinzip in einem bestimmten Stoff zu finden; heute tritt derselbe Gedanke in verfeinerter Form in der Weise auf, dass wir die Farbe einer organischen Verbindung zu verstehen glauben, wenn wir die Anwesenheit einer bestimmten „chromophoren Gruppe" darin festgestellt haben. Und wenn wir etwa bei der Herstellung einer Metallegierung durch den Zusatz eines Leichtmetalles der Legierung die Eigenschaft der Leichtigkeit, durch einen anderen Zusatz die Eigenschaft der Zähigkeit verleihen, so sind wir den alten qualitativen Erklärungen der Alchimisten ungemein nahe.

Das ist jene Seite der Chemie, die der Physiker und der Philosoph meist nicht kennt, oder zum mindesten nicht schätzt; und doch ist es vollständig willkürlich in den exakten Naturwissenschaften qualitative Erklärungen verbieten zu wollen. Ich glaube man kann auch heute darüber nichts richtigeres sagen, als was Boyle in seinen Physiological Essays ausgesprochen hat: „I consider then, that generally speaking, to render a reason of an effect or phenomenon, is to deduce it from something else in the nature more known than itself; and that consequently there may be diverse kinds of degrees of explication of the same thing. For although such explications be the most satisfactory to the understanding, wherein it is shown, how the effect is produced by their more primitive and catholic affections of matter,

[1] Pr. of Chem., I, p. XV.
[2] J. v. Liebig, Chemische Briefe, 3. Brief.

namely, bulk, shape and motion; yet are not these explications to be despised, wherein particular effects are deduced from the more obvious and familiar qualities of bodies, such as heat, cold, weight, fluidity, hardness, fermentation, etc. though these themselves do probably depend upon those three universal ones formerly named. For in the search after natural causes, every new measure of discovery does both instruct and gratify the understanding; though I readily confess, that the nearer the discovered causes are to those that are highest in the scale or series of causes, the more is the intellect both gratified and instructed".[1] (Mit dieser Wertschätzung der sekundären Qualitäten steht es zwar nicht in notwendigem Zusammenhang, aber doch in völliger Harmonie, dass auch bei Boyle eine deutliche Hinneigung zur „Tagesansicht" zu bemerken ist. Er sagt, z. B., dass der Schnee weiss und die brennende Kohle heiss ist, anch wenn niemand sie sieht oder fühlt.[2])

Wenn Boyle in dem gebrachten Zitat gegen die qualitative Erklärung einwendet, dass sie nicht ganz so befriedigend ist wie die quantitative, so wollen wir das freilich zugeben; ja sogar noch hinzufügen, dass sie unverkennbar grosse Gefahren mit sich bringt, da sie leicht missbraucht, und dann naturwissenschaftlich völlig wertlos werden kann. Es genügt wohl an dieser Stelle auf die Lehrgebäude hinzuweisen, die vor etwa 100 Jahren von deutschen Naturphilosophen (z. B., Schelling oder Oken) aufgestellt worden sind. Auch nach dem Zusammenbruch dieser Schulen ist die Gefahr nicht überwunden; es wäre leicht moderne Beispiele — etwa aus der Marburger neukantianischen Schule, und von näheren und entfernteren Anhängern dieser Richtung — beizubringen.

Wir dürfen nach dem Gesagten wohl als bewiesen ansehen, dass die Chemie nicht nur als beschreibende und vergleichende Wissenschaft naiv realistisch sein kann (etwa wie die Mineralogie und die Zoologie), sondern bis zu einem gewissen bescheidenen Grade auch dort, wo sie bereits Erklärungen zu geben versucht. Aber auf ihrem eigensten Gebiet, bei der Deutung der Entstehung einer chemischen Verbindung, versagt, wie gleich näher ausgeführt werden wird, der naive Realismus; er muss von den sinnlich wahrnehmbaren Qualitäten gänzlich abstrahiert werden. Die wichtige Frage, die dabei auftritt, ist, ob die Chemie in diesem Falle sich den Standpunkt der Physik zu eigen machen muss. Wir haben früher gesehen, dass man auf dem von der Physik eingeschlagenen Wege bis zur völligen Auflösung der Realität der Aussenwelt in mathematische Formeln gelangt. Da wir aber andererseits für die Chemie in einzelnen Fällen sogar die sinnlichen Qualitäten als Erklärungsprinzipien haben gelten lassen, ist es von vornherein gewiss zulässig auch jeden dazwischen liegenden Standpunkt einzunehmen. Welcher ist für die Chemie der zweckmässigste?

[1] The Works of Robert Boyle, Birch Edition, London, 1772, I, p. 308.
[2] Ebenda, III, p. 22.

Dass chemische Umsetzungen nicht auf dem Boden des naiven Realismus erklärt werden können, zeigt uns sofort eine Betrachtung des bekannten Satzes von der Erhaltung der chemischen Elemente. Wir dürfen wohl sagen, dass dieser Satz heute von allen Chemikern angenommen ist, wenn auch in früheren Zeiten gelegentlich an ihm herumgedeutelt worden ist; so haben etwa St. Claire Deville und Ostwald die Ansicht vertreten, dass nichts anderes damit gemeint sei als dass chemische Elemente aus ihren Verbindungen zurückgewonnen werden können. Auch Mendeleev macht diesem Standpunkt gewisse Konzessionen, wenn er sagt: „The composition of a compound is the expression of those transformations of which it is capable".[1] Der Realismus der heutigen Naturauffassung, ja schon die chemische Zeichensprache, lässt aber nur die Deutung zu, dass die (Atome der) Elemente tatsächlich in den Verbindungen vorhanden sind. Wir wollen daher an dem strikten Sinne des Satzes von der Erhaltung der chemischen Elemente festhalten.

Dass solche Betrachtungen überhaupt auftreten konnten wie die Umdeutug des klaren Satzes, dass die chemischen Elemente unzerstörbar sind und in allen Verbindungen erhalten bleiben, das ist nur dadurch zu verstehen, dass seit Lavoisier in den Kreisen der Chemiker der erkenntnistheoretische Sinn des Elementbegriffs in Vergessenheit geraten war. Den alten Atomistikern war es bekannt gewesen, dass die Naturgesetze nicht für die Welt des naiven Realismus gelten, sondern nur für eine transzendente Welt ohne Sinnesqualitäten. (Transzendent ist hier im Sinne Eduard von Hartmann's gebraucht: „ausserhalb der Sphäre des Bewusstseins gelegen"). Auch die Alchimisten waren noch überzeugt davon, dass ihre drei Prinzipien Salz, Schwefel und Quecksilber nicht mit den sinnlich wahrnehmbaren Qualitäten der Stoffe gleichen Namens begabt gedacht werden dürfen, sondern transzendente Prinzipien darstellen; nur im Zusammenhang einer aller Sinnesqualitäten baren Welt konnten diese drei Prinzipien (oder auch die vier Elemente der Peripatetiker) als beständig angesehen werden, und nur in diesem Sinn sind es auch die Elemente Lavoisiers. Lavoisier hatte aber bei der Einführung seiner Elementdefinition einige, wenig glückliche, Bemerkungen über die nunmehr überwundene Metaphysik gemacht, und im Anschluss daran findet man auch noch in vielen modernen Büchern Behauptungen wie etwa die folgende: „Vergleicht man die Elemente Boyles (und Lavoisiers) mit denen der Aristoteliker und ihren Prinzipien, so erkennt man leicht, dass sie begrifflich völlig von ihnen verschieden sind. Unter den alten Elementen versteht man verkörperte Eigenschaften, unter den neuen in der Natur vorkommende Stoffe".[2]

Wenn man dies glaubt, dann ergeben sich sofort jene grotesken Schwierigkeiten, über die Philosophen und Chemiker auch noch in neuerer

[1] Pr. of Chem., I, p. 23.
[2] A. Benrath, Chemische Grundbegriffe, Berlin, 1920, p. 26.

Zeit gestolpert sind. Etwa John Stuart Mill, der meint, die Gesetze der Chemie verletzten den Grundsatz der Ursachenzusammensetzung,[1] oder Berthelot, der den Unterschied zwischen den Eigenschaften des Kochsalzes und denen der zusammensetzenden Elemente Natrium und Chlor so unverständlich gross findet, dass er eigens die Ansicht widerlegen zu müssen glaubt, dass im Kochsalz noch ein drittes Element (mit weniger abweichenden Eigenschaften) vorhanden sei.[2]

Auch Mendeleev scheint allzu sehr an die Überwindung der Metaphysik durch Lavoisier geglaubt und seine Abneigung gegen das Erbe der griechischen Philosophen geteilt zu haben. (Nicht verwunderlich bei jemandem, der den klassischen Lehren so fern steht, dass er den Ausdruck „torments of classical thoughts" verwendet!). Nur darum hatte er wohl jene oben erwähnte Vorliebe für die verfehlte Ostwald'sche Deutung, dass die chemischen Formeln nur die möglichen Umsetzungen angeben; und nur darum vergleicht er wohl den Unterschied zwischen Elementen und einfachen Körpern mit dem Gegensatz zwischen Atomen und Molekülen, statt klar auszusprechen, dass das chemische Element auch nach Lavoisiers Reform ein transzendentes Prinzip darstellt, ganz so wie man es vor ihm immer aufgefasst hatte.

In dem oben genannten Vortrag habe ich mich bemüht des Nähern zu zeigen, wie nahe der Elementbegriff Lavoisiers — und damit auch unser heutiger Elementbegriff — den geschmähten „metaphysischen" Prinzipien der Philosophen und Alchimisten steht. Ich habe es dabei für nützlich gehalten, die zwei Bedeutungen, in denen der Ausdruck „chemisches Element" gebraucht wird, durch die Bezeichnungen „einfacher Stoff" und „Grundstoff" auseinander zu halten. Ich habe vorgeschlagen immer von einem Grundstoff zu sprechen, wenn die unzerstörbare, in Verbindungen und einfachen Stoffen vorhandene Substanz bezeichnet werden sollte, von einem einfachen Stoff dann, wenn die Erscheinungsform gemeint war, in der sich ein isolierter, mit keinem anderen verbundener Grundstoff unseren Sinnen darstellt. Als Grundstoff können wir einem Element keine bestimmten Eigenschaften zuschreiben, da er zur Entstehung der unendlich mannigfaltigen Eigenschaften, die er allein und in Verbindung mit anderen Grundstoffen zeigt, beiträgt; als einfacher Stoff kann er, wie dies anfangs allgemein für jeden Stoff ausgeführt worden ist, unbeschadet der wissenschaftlichen Exaktheit durch Angabe seiner Eigenschaften charakterisiert werden. Beim Begriff des einfachen Stoffes dürfen wir im naiven Realismus verharren, beim Grundstoff aber dürfen wir seine Zugehörigkeit zu einer transzendenten Welt nicht übersehen, ohne sofort in Widersprüche zu geraten.

[1] J. Mill, System der deduktiven und induktiven Logik. Übersetzt von Th. Gomperz, Leipzig, 1892, II, p. 62.

[2] M. Berthelot, De la synthèse en chimie organique (Leçons de chimie, Paris, 1861, p. 149 f.). Dass Lavoisiers rein empirische Definition des Elementbegriffs unvollständig ist, hat Berthelot richtig erkannt (La révolution chimique, Lavoisier; Paris, 1890, p. 148 ff.).

Im Anschluss an Lavoisier pflegt man auch heute noch zu definieren: „Ein Element ist ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfachere zerlegt werden kann".[1] Hiermit ist zwar als Kriterium der Elemente angenommen, dass sie als einfache Stoffe, die nicht weiter zerlegbar sind, dargestellt werden können, ihre grosse Bedeutung für das ganze chemische Lehrgebäude liegt aber in der Annahme, dass dieselben Substanzen, die die Erscheinung der „einfachen Stoffe" hervorbringen, in der transzendenten objektiv-realen Sphäre der Natur als „Grundstoffe" nicht nur zum Aufbau der einfachen, sondern auch der zusammengesetzten Stoffe dienen. Der Fundamentalsatz der Chemie, dass die Elemente in den Verbindungen erhalten bleiben, bezieht sich nur auf die sinnlich nicht wahrnehmbaren Grundstoffe; in jeder anderen Bedeutung ist die Behauptung unverständlich. Und obwohl man grundsätzlich fordert, dass jedes Element als „einfacher Stoff" darstellbar sein soll, wurden doch viele Elemente (wie, z. B., Fluor oder Radium) dadurch bereits mit voller Sicherheit entdeckt, dass man sich gezwungen sah transzendente neue „Grundstoffe" anzunehmen, ganz in derselben Weise wie die transzendenten alchimistischen Prinzipien gerechtfertigt wurden.[2]

Wenn man an diesem Unterschied zwischen „Grundstoff" und „einfachem Stoff" als den beiden Seiten des chemischen Elementbegriffes festhält, wird es auch verständlich, warum jede Bezugnahme auf das Begriffspaar Atom-Molekül vermieden werden muss; Atom und Molekül gehören beide der transzendenten Welt an und können nie naiv realistisch mit sinnlich wahrnehmbaren Qualitäten behaftet gedacht werden. Mendeleev hat kaum recht, wenn er sagt: „The characteristics of the material substances — such as silver, for example, or of any other body — remain unchanged in every subdivision from the largest masses to the smallest particles, and consequently these characteristics must be properties of the particles".[3] Schon Epikur hat erkannt, dass das Verständnis einer chemischen Verbindung nur erreicht werden kann, wenn den kleinsten Teilchen der Stoffe keine sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften mehr zugelegt werden. Ich habe auf die Bedeutung der Erkenntnistheorie Epikur's für ein Verständnis dieser Frage in dem oben erwähnten Vortrag hingewiesen[4] und will hier nicht noch einmal darauf eingehen.

Wenn man sich einmal klar gemacht hat, dass in dem allgemein anerkannten Gebrauch der Chemie die chemischen Grundstoffe transzendent sind, ohne alle angebbaren sinnlichen Qualitäten, erscheint ihre Zurückführung auf eine Urmaterie als etwas ganz natürliches und logisches. Mende-

[1] Über die Einführung der Beschränkung „durch kein chemisches Verfahren" in die Lavoisiersche Definition siehe Handbuch der Physik, Band XXII, Springer, Berlin, 1933, p. 440.

[2] S. dazu den erwähnten Vortrag (Schriften d. Königsberger Gelehrten Ges.), p. 114 f.

[3] Pr. of Chem., II, S. 472.

[4] Loc. cit., p. 110 f.

leevs Widerstand hatte zweifellos seine Wurzel in der bereits geschilderten Vorliebe der Chemiker für die „Tagesansicht". Diese ist aber nur bei „einfachen Stoffen" und nicht bei „Grundstoffen" möglich, die (wie die meisten Begriffe der erklärenden — nicht der beschreibenden — Naturwissenschaften) zur „Nachtansicht" verdammt sind. Auch Fechner war sich darüber völlig im Klaren.[1]

Diese Zurückführung der Grundstoffe auf die Urmaterie ist von der heutigen Physik im wesentlichen bereits geleistet worden. Allerdings kommt man nicht, wie man seit den Zeiten der Vorsokratiker gehofft hatte, mit einem einzigen Urstoff aus, sondern braucht nach dem heutigen Stand der Erkenntnis mindestens 4 Grundbausteine: das Neutron, das positive und das negative Elektron und das Neutrino. (Das Proton können wir uns entstanden denken aus einem Neutron plus positivem Elektron plus Neutrino.)

Aber auch wenn wir von dem geschilderten Standpunkt aus die Bedenken Mendeleevs gegen eine Urmaterie (oder 4 Urmaterien) nicht mehr haben, ist damit noch nicht die Frage beantwortet, ob es für die Chemie notwendig und empfehlenswert ist, in ihren Erklärungsprinzipien so weit zurückzugehen. Wir haben schon betont, dass die Einstellung der Chemie gegenüber dem Problem des Stoffes eine wesentlich andere ist, als die der Physik. Jede Wissenschaft muss es für sich selbst entscheiden, auf welchen Einheiten sie aufbauen will, und es ist durchaus nicht gesagt, dass die tiefste Fundierung immer die zweckmässigste ist. Um hierfür Beispiele zu bringen: Die Anatomie geht im allgemeinen nicht auf die Einheit der Histologie, die Zelle, zurück (obwohl es natürlich Grenzgebiete gibt), sondern arbeitet mit Knochen, Muskeln, Sehnen usw. Die Biologie verzichtet trotz ihres Strebens nach physikalisch kausalen Erklärungen der Einzelvorgänge zum Verständnis der grossen Zusammenhänge nicht auf qualitative Erklärungsprinzipien, wie etwa „Vererbung", ja sie kann sogar bis heute nicht ohne teleologische Betrachtungen auskommen.[2]

Ebenso wenig nun wie die Entdeckung des Mikroskopes die Grundlage der Anatomie geändert hat, ebensowenig ist die Chemie in ihrem wesentlichen Betrieb durch die Zurückführung der chemischen Elemente auf Neutron, Neutrino usw. beeinflusst. Selbstverständlich sprechen wir jetzt nicht von der physikalischen Chemie und anderen Grenzgebieten der Chemie und Physik. Aber im Grossen und Ganzen kann man wohl sagen, dass das ungeheuere Gebiet der nicht-theoretischen Chemie von den grossartigen Erfolgen der modernen Physik in erstaunlich hohem Masse unberührt geblieben ist. Wir können hinzufügen, zum Glück! Manche von Ihnen kennen wohl den Ausspruch eines berühmten Göttinger Mathematikers: „Die Physik ist für die Physiker viel zu schwer".[3] Wenn die Chemie gezwungen wäre,

[1] Loc. cit., p. 238.

[2] Vgl. dazu O Meyerhof, Betrachtungen über die naturphilosophischen Grundlagen der Physiologie, Berlin, 1933.

[3] Siehe, z. B., Die Naturwissenschaften, **10**, 70, 1922.

sich auf die moderne theoretische Physik zu stützen, dann müssten wohl die meisten von uns bekennen: „Die Chemie ist für die Chemiker viel zu schwer".

Wie schon Boyle vermutete,[1] sind die chemischen Elemente nur relativ beständig, d. h. sie bleiben bei den chemischen Umsetzungen unverändert. Heute wissen wir, dass sie in doppeltem Sinne zusammengesetzt sind: sie bestehen aus einem Gemisch von Isotopen, und die Atome jedes Isotops aus einfacheren Bausteinen. Da aber bei den chemischen Reaktionen weder eine Entmischung der Isotope eintritt, noch der wesentliche Teil der Atome verändert wird, gilt in der Chemie der Satz von der Erhaltung der Elemente.

Diese Überzeugung erlaubt es uns, ganz im Sinne Mendeleevs, die chemischen Elemente als letzte Gegebenheit anzusehen. Wenn wir die Grundlagen der Chemie als einer für sich bestehenden Naturwissenschaft untersuchen, kommen wir tatsächlich nicht auf jene primären Qualitäten, die man Jahrhunderte hindurch für die letzten Prinzipien der Physik hielt, nämlich Grösse, Gestalt und Bewegung (die eigentlich Quantitäten sind, weil sie zahlenmässig gefasst werden können); auch nicht auf die 4 oben erwähnten Qualitäten der modernen Physik (Neutron, die zwei Arten von Elektronen, und das Neutrino), sondern auf die 89 chemischen Grundstoffe. Wenn man mit Locke als primäre Qualitäten jene bezeichnet, die denn Stoffen selbst eigentümlich sind, müssen wir als die Grundlage der Chemie 89 primäre Qualitäten anerkennen. Es ist eigentlich verwunderlich, dass in der philosophischen Literatur in der Erörterung über primäre Qualitäten, so weit mir bekannt ist, die chemischen Elemente nie erwähnt worden sind. Dies scheint mir nur ein neuer Beweis für die oben getroffene Feststellung, dass Fachphilosophen sich um die Grundlagen der Chemie bisher sehr wenig gekümmert haben. Vom philosophischen Standpunkt dürfte kaum ein Ausdruck für die chemischen Elemente treffender sein, als der „primäre Qualitäten".

Die Zahl 89 wird sich vielleicht bald noch etwas vergrössern, wenn eines der fehlenden Elemente innerhalb des Periodischen Systems, oder ein Element jenseits des Wasserstoffs oder Urans entdeckt wird. Aber auch 89 scheint manchen gewiss schon eine überraschend hohe Zahl für die primären Qualitäten einer Wissenschaft. Demgegenüber möchten wir erstens betonen, dass auch die theoretische Physik in der Reduktion der primären Qualitäten weniger erfolgreich war, als man es früher gehofft hatte und heute nicht unter 4 qualitativ verschiedene elementare Bestandteile herunter gehen kann; das Ideal der einen Urmaterie genügt der Physik nicht für ihre Gesetze und Gleichungen. Zweitens aber kommt es nicht auf die grössere oder geringere Zahl der in der transzendenten Welt angenommenen Prinzipien an, sondern darauf, dass diese Zahl nicht unendlich, sodern begrenzt sei. Der Wiener Erkenntnistheoretiker Schlick[2] hat ausgeführt, dass es auch schon ein natur-

[1] R. Boyle, The Sceptical Chymist, Everyman's library, London, p. 104.
[2] M. Schlick, Allgemeine Erkenntnislehre, Berlin, 1918, p. 241.

wissenschaftlicher Fortschritt wäre, wenn man den subjektiven Farbempfindungen, die verschiedene Menschen unter wechselnden Umständen haben, transzendente, beharrende Qualitäten zuordnen könnte, dass es aber für die Wissenschaft unbefriedigend bliebe, solange den unendlich vielen Farbnuancen unendlich viele transzendente Qualitäten entsprechen würden. Hier im Gebiet der Optik bestand der entscheidende Fortschritt in der Zurückführung der Qualitäten auf Quantitätsunterschiede. In der Chemie war der Gang ein anderer: Die Zurückführung erfolgte nicht (unmittelbar) auf Quantitätsunterschiede, sondern auf eine begrenzte Zahl transzendenter Qualitäten, auf die die unendliche Menge chemischer Stoffe sich beziehen lässt. Diese Zahl ist ganz allmählich (seit Boyle) von rund 10 mit Sicherheit als beständig erkannten Grundstoffen auf die gerade heute gültige Zahl 89 gestiegen.

Es mag manchem sonderbar erscheinen, dass die Chemie, eine Wissenschaft mit so deutlicher Hinneigung zur „Tagesansicht", transzendente Qualitäten annehmen muss, denen gar keine sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften zugeschrieben werden können. Aber die Rechtfertigung für die Wahl dieses Begriffssystems liegt natürlich hier genau so wie sonst in der Wissenschaft in der Ermöglichung, Gesetze aufzustellen. Und von ganz besonderer Wichtigkeit sind in den Naturwissenschaften stets die Erhaltungsgesetze. In poetischem Gewande hat schon Schiller als Tätigkeit des Forschers verkündet: er „sucht das vertraute Gesetz in des Zufalls grausenden Wundern, sucht den ruhenden Pol in der Erscheinungen Flucht". Nüchterner und strenger ausgedrückt: es kommt darauf an „in dem Gewirr der subjektiven Daten die eine objektive Welt zu entdecken."[1] Genau so wie die Aufstellung des Begriffes der Energie oder des Impulses durch die Gesetze der „Erhaltung der Energie" und der „Erhaltung des Impulses" begründet ist, so erfährt die Annahme der 89 transzendenten Grundstoffe durch das Gesetz der „Erhaltung der Elemente bei allen chemischen Umsetzungen" ihre Rechtfertigung.

Durch ihr Auftreten, entweder allein, oder in Verbindung miteinander, bringen diese transzendenten Stoffe die sinnlich wahrnehmbaren Qualitäten der einfachen Stoffe und chemischen Verbindungen hervor. Eine Erklärung dafür, wie dies geschieht, kann und will die Chemie nicht geben; hier muss auf der einen Seite die theoretische Physik und auf der anderen die Physiologie und Psychologie einsetzen.

Dass die Chemie auch heute noch die Lehre von den chemischen Elementen ist, und dass ein Auflösen dieser Elemente in ihre Bestandteile nur in verhältnismässig wenigen, der Physik nahestehenden Gebieten notwendig ist, das zeigt sich u. a. auch in der unveränderten Frische von Mendeleevs „Grundlagen der Chemie", einem Buch, das heute noch jeder Chemiker mit grösstem Nutzen lesen wird. Mendeleev sagte einmal, dass die chemischen Elemente den Axiomen der Geometrie zu vergleichen seien; vielleicht

[1] M. Schlick, loc. cit. p. 237.

noch besser werden wir uns aber an den etymologischen Sinn des Wortes „Element" erinnern. Element heisst „Buchstabe";[1] die Elemente sind die 89 Buchstaben der Chemie, aus denen sich alle ihre Worte zusammensetzen. Buchstaben lassen sich in Striche und Punkte zerlegen. Daran ist eine Sprache aber ebenso wenig interessiert, wie die Chemie an der Auflösung der Elemente in die 4 Urmaterien der Physik. In einer kürzlich erschienenen Schrift wurde gesagt: „La pensée du chimiste nous paraît osciller entre le pluralisme d'une part et la réduction de la pluralité d'autre part".[2] Es scheint uns aber, dass weniger ein Pendeln, als vielmehr eine gleichzeitige Entwicklung in verschiedenen Wissensgebieten vorliegt. Die Reduktion zur Einheit (oder wenigstens Vierheit) ist der Physik gelungen; die Chemie wird aber wohl ebenso lange, als es eine Wissenschaft der Chemie im heutigen Sinne gibt, den Pluralismus ihrer Grundstoffe beibehalten, ganz entsprechend der Meinung ihres alten Meisters Dimitrij Ivanovič Mendeleev.

1 H. Diels, Elementum, Leipzig, 1899.
2 G. Bachelard, Le Pluralisme cohérent de la Chimie moderne, Paris, 1932, p. 3.

Ф. Панет
Лондон

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ПЕРВИЧНАЯ МАТЕРИЯ, ВЗГЛЯДЫ МЕНДЕЛЕЕВА И СОВРЕМЕННАЯ ТОЧКА ЗРЕНИЯ

На вчерашнем заседании Съезда проф. А. А. Байков говорил о научных трудах Д. И. Менделеева и, в частности, о его главной заслуге — об установлении периодической системы. Все возрастающий за последние годы интерес к периодической системе покоится не только, как во времена Менделеева, на том, что этот закон является основой для химической систематики, но еще больше — на его значении для вопроса строения химических элементов, их образования и распада, их искусственного синтеза и превращений, короче говоря: для вопроса о „первичной материи" („Urmaterie") — если применить этот исторический термин для обозначения всего комплекса проблем. Теперь имеется даже надежда, с помощью применения принципов периодического закона, разрешить загадку состава атомного ядра, о чем недавно говорил лорд Рётерфорд, как о задаче будущего, в своем докладе в память Менделеева в Лондонском химическом обществе.[1]

С психологической точки зрения очень интересно то, что Менделеев сам относился с большим сомнением к такому применению его закона, хотя уже в то время можно было видеть первые шаги в этом направлении.

Менделеев отрицал, что бы периодическая система могла иметь какое-нибудь значение для выяснения вопроса строения химических элементов и, пользуясь различными поводами, энергично выступал против гипотезы первичной материи. В первое время после появления периодической системы это было, конечно, понятно, так как Менделеев не хотел дискредитировать свое открытие и дать возможность ставить его на одну ступень с философскими представлениями — наследием древности. Он был очень больно задет, когда великий французский химик Бертело сопоставил периодический закон с гипотезой Проута и с учениями алхимиков и греков,[2] и потому постарался возможно строже провести черту между

[1] Lord Rutherford, Journ. Chem. Soc., London, 1934, 635, 642.

[2] M. Berthelot, Les origines de l'Alchimie, Paris, 1885, 312. Отметим, что деяния Д. И. Менделеева и сейчас находят очень сдержанную оценку у руководящих французских химиков. См., например, G. Urbain, Les disciplines d'une Science, Paris, 1921, 85—92.

периодической системой и идеей о единой материи. Я хочу иллюстрировать это несколькими цитатами из сочинений Менделеева, причем очень сожалею, что не могу прочесть их по оригинальным работам на русском языке. Я должен удовлетвориться немецкими и английскими переводами, которые в большинстве случаев достаточно точны;[1] в отдельных сомнительных случаях я обратился к помощи проф. М. Блоха (Ленинград), который был так любезен, что объяснил мне точный смысл русских выражений.

О первичной материи Менделеев утверждает не без некоторого основания: „Мы видим, что всем недостаточно выработанным, новым и неуясненным... стали пользоваться для оправдания идеи“ [2] и потому он особенно подчеркивает, что: „периодический закон... создался совершенно помимо какого-либо представления о природе элементов, не вытекает вовсе из понятия об единстве их материи, исторически с этим остатком классических мучений мысли вовсе не связан“.[3]

Это решительное заявление, вполне согласующееся и с позднейшими взглядами Менделеева на этот вопрос, часто остается незамеченным. Еще в 1921 г. очень заслуженный французский философ Эмиль Мейерсон, говоря об открытии периодической системы, замечает: „было бы абсурдом искать соотношения между свойствами элементов, если в глубине сознания не иметь идеи единства материи“.[4]

Если мы, согласно с вышеизложенным, просто примем, что Менделеев указывал на экспериментальную базу периодического закона, как на несомненно не зависящую от идеи первичной материи, то все же в высшей степени удивительно, что он и обратно отрицал какое-либо значение периодической системы для гипотезы о сложной природе химических элементов, которые он принимал за последние, не поддающиеся дальнейшему разложению, сущности. На этой точке зрения еще стоял Менделеев и в последних доступных для меня печатных трудах. Так, в предисловии к 7-му изданию своего курса он пишет (ноябрь 1902 г.): „Чем более мне приходилось думать о природе химических элементов, тем сильнее я отклонялся как от классического понятия о первичной материи, так и от надежды достичь желаемого постижения природы элементов изучением электрических и световых явлений“.[5]

Во многих местах в своей книге он возвращается к соотношениям химических элементов и первичной материи. „Множеством путей старались,

[1] При цитировании выдержек из курса Менделеева я пользуюсь последним вышедшим за границей изданием, т. е. английским переводом с 7-го русского издания „Основ химии“, „Principles of Chemistry. London, 1905“ (в переводе все выдержки из „Основ химии“ сделаны из VII русского издания. *Ред*).

[2] Д. И. Менделеев. 1834—1934. Периодический закон химических элементов. Гос. хим.-техн. изд. 1934, стр. 170.

[3] Там же, стр. 170.

[4] Emile Meyerson, De l'explication dans les Sciences, Paris, 1921, I, 304.

[5] Основы химии. VII издание. Предисловие, стр. VII.

опытно и умозрительно, доказать сложность простых тел. Все труды до сих пор были напрасны, и уверенность в том, что первичная материя не столь однородна, как хотелось бы уму в его первоначальном порыве скорого обобщения, — укрепляется из года в год".[1]

„В периодическом законе столь же мало видно указаний на единую материю и на сложность наших элементарных тел, как в законностях Авогадро-Жерара".[2]

„Посвятив свои силы изучению вещества, я вижу в нем два таких признака или свойства: массу, занимающую пространство и проявляющуюся в притяжении, а яснее и реальнее всего в весе, и индивидуальность, выраженную в химических превращениях, а яснее всего формулированную в представлении о химических элементах".[3]

„Для меня понятие о химических элементах и о том (помимо всякого учения об атомах), что мы считаем атомным их весом, принадлежит к числу таких же исходных во всем естествознании, как и понятие о массе или количестве вещества".[4]

В последние годы жизни, в 1902 г., Менделеев написал „Попытку химического понимания мирового эфира". В этой своеобразной статье он рассматривает мировой эфир как самый легкий элемент (его атомный вес должен быть равен одной миллионной атомного веса водорода). К такому взгляду его привело, как он сам говорит, стремление к единству: „Стараясь придать понятию об „эфире" химическую, а потому и реальную возможность, согласованную с чисто-реальным периодическим законом, я полагаю, что посильно служу единству естествознания".[5]

Всякого другого это приблизило бы к тому, чтобы рассматривать этот легчайший химический элемент в то же время и как первичную материю, из которой построены все другие элементы; но Менделеев поспешил отойти и от такой формы гипотезы Проута: „Не могу допустить этой мысли". „Не вижу при допущении сложности элементов никаких выгод в упрощении понимания тел и явлений природы". „...зачатки индивидуальности, существующие в материальных элементах, проще допустить, чем в чем-либо ином".[6]

Такая категорически отрицательная точка зрения Менделеева становится еще поразительнее, если ее сравнить со взглядом Лотара Мейера, который одновременно и независимо нашел существенные черты периодической системы. Общеизвестно, что в ранней истории периодического закона громкий успех имело предсказание свойств еще не

[1] Основы химии, стр. 15.

[2] Д. И. Менделеев. 1834—1934. Гос. хим.-техн. изд., стр. 171.

[3] Основы химии, стр. 467.

[4] Основы химии стр. 469.

[5] Основы химии. Предисловие, стр. VIII.

[6] Период. зак. хим. эл. Д. И. Менделеева. Гос. хим.-техн. изд. Попытка понимания мирового эфира, стр. 208.

открытых элементов и вполне точное осуществление этого пророчества. Это — личная заслуга Менделеева. Лотар Мейер сам подчеркивает: „Я охотно сознаюсь, что у меня не хватило смелости для таких дальновидных предположений, какие с уверенностью высказал Менделеев".[1] Но с другой стороны Лотар Мейер с самого начала как на важнейший пункт указывает на вопрос: являются ли химические элементы простыми или сложными по составу. В этом отношении он стоял довольно одиноко среди химиков того времени. В книге „Moderne Theorien der Chemie" он говорит: „Ответ на вопрос о сущности атома, как и обсуждение этого вопроса, редко можно найти в химии; чаще его обходят, или совсем устраняют".[2] В этом пункте Лотар Мейер оказался смелее, чем большинство его коллег, включая Менделеева. Он с самого начала высказывал как убеждение: „Существование 60, или еще более, различных в своей сущности первичных материй уже само по себе мало вероятно".[3]

Сравните слова „само по себе мало вероятно" Мейера с различными выражениями Менделеева о том, что индивидуальность химического элемента кажется ему чем-то последним, не поддающимся дальнейшему разделению. Теперь вы не будете сомневаться, что здесь проявляется противоположность философских мировоззрений, так как экспериментальный материал, находившийся в распоряжении обоих ученых, был практически тот же самый. Теперь мы знаем, что при дальнейшем развитии этой области прав оказался Мейер, а не Менделеев. В этой аудитории мне не требуется напоминать, какие грандиозные результаты имели исследования, начатые Дж. Дж. Томсоном, дальнейшее развитие которых связано в первую очередь с именами Рётерфорда, Бора и Паули, а именно: попытка предложить строение химических элементов из первичных составных частей, имеющих электрическую природу, и объяснить, пользуясь математическим дедуктивным методом, на основании очень немногих предположений, индивидуальные различия элементов и их соотношения, выраженные в периодической системе.

Изменил ли бы теперь Менделеев свой взгляд на фундаментальное значение индивидуальности элементов? Нет никакого сомнения в том, что он полностью оценил бы значение достижений физики, так как несмотря на свои во многих вопросах (напр. электролитическая диссоциация) очень индивидуально окрашенные взгляды, он никогда не грешил непониманием доводов своих противников. Однако я все же думаю, что нечто очень существенное из его философских основных убеждений осталось бы непоколебленным достижениями физики и еще сегодня могло бы с полным правом защищаться. Именно „философские начала нашей науки" он считает самым существенным содержанием своего курса.[4]

[1] Lothar Meyer, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 13, 159 (1880).
[2] Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie. 5. Auflage, Breslau, 1884, p. 129.
[3] Там же, стр. 134.
[4] Основы химии, Предисловие, стр. III.

Я хочу сейчас формулировать, в чем, как мне кажется, заключается характер этого, именно его, философского воззрения на химические элементы. Такое исследование и потому еще особенно интересно сегодня, что теперь очень часто приходится слышать мнение, что химия должна раствориться и растворится в физике. Пример Менделеева кажется мне очень подходящим, чтобы осветить основное различие в принципах обеих наук и с этой точки зрения толковать его, сперва кажущиеся странными, взгляды, о которых только что говорилось.

Прежде всего надо точно установить, что̀ подразумевал Менделеев, когда он рассматривал индивидуальность химического элемента как последнюю реальность, так же как и массу. Само собою разумеется, что он имел в виду не свойства, хотя бы металла, которые сейчас же исчезают, как только металл вступает в химическое соединение. Надо обратить внимание, что Менделеев много раз в своих работах проводит различие между „простыми телами“ и „элементами“: „Простое тело — есть нечто материальное, металл или неметалл, одаренное физическими свойствами и способностью к химическим реакциям. Понятию о простом теле отвечает частица, состоящая из одного атома... или нескольких... Напротив того, надо называть элементами те материальные составные части простых и сложных тел, которые обусловливают их физическое и химическое отношение. Элементу отвечает понятие об атоме“.[1]

Мне кажется, что этим Менделеев пытался ввести очень важное принципиальное различие, которому, как это ни странно, очень мало уделялось внимания в английской и немецкой литературе (отдельные французские химики, например, Урбэн,[2] приписывают себе заслугу в этом). Причина этого, как мне кажется, заключается, с одной стороны, в том, что выражения, выбранные Менделеевым, — неудачны, а с другой — в том, что сопоставление понятий молекулы и атома не затрагивает самой сущности дела. В высшей степени трудно в химии противопоставить элементы простым телам, так как со времен Лавуазье само определение элемента опирается на понятие простого тела.[3] Но еще менее удачным кажется мне установление попарно понятий: элемент и атом — простое тело и молекула, потому что, не говоря уж о том, что существуют простые тела, молекула которых состоит из одного атома, молекула и атом принадлежат без сомнения к одной и той же группе естественно-научных понятий, в то время как существенное различие между элементом и простым телом (употребляя эти слова в менделеевском смысле), по моему мнению, заключается в том, что эти понятия принадлежат к совершенно различным областям.

[1] Annalen der Chemie und Pharmazie, 8. Supplementband (1871), 133 и Д. И. Менделеев. Пер. зак. хим. эл. Гос. хим.-техн. изд. 9, 79.

[2] G. Urbain, loc. cit. Соображения, высказанные на стр. 75 и след. относительно понятий „элемент“ и „простое вещество“, ясно показывают влияние Д. И. Менделеева.

[3] Annalen der Chemie u. Pharmazie, 8. Supplementband, 1871, 21.

Три года тому назад я пытался в одном докладе точнее определить положение понятия о химическом элементе в теории познания, и при этом удовлетворить и тому двойному значению, которое имел в виду Менделеев. Так как этот доклад был напечатан в трудно доступном издании,[1] я позволю себе сейчас вкратце привести некоторые выдержки из него.

Когда философы или, как это часто бывает, физики-теоретики занимаются теорией познания современного, не-биологического естествознания, то, как правило, принимается во внимание только физика, в то время как химические понятия имеют некоторые свои особенности. Как и всякая естественная наука, химия исходила из наивно-реалистического миропонимания и была принуждена постепенно вносить поправки. При этом характерно для нее то, что при введении этих поправок она не зашла так далеко, как, например, физика, и даже в самой сущности ее основных понятий заложена причина того, что она и сейчас еще сохранила в себе довольно много следов наивного реализма.

Подойдем с этой точки зрения к понятию о материи, на котором покоится все научное здание химии, и которое является основным и для интересующего нас сейчас понятия об элементе. Известно, что уже давно целью физики является сведение качественно познаваемого к количественным определениям; природа принимается лишенной качеств, и только благодаря нашим представлениям появляются свойства окраски, тона, вкуса, запаха и т. д. Если же, вооружившись научной критикой, вплотную подойти к проблеме материи, то обнаруживается (как это уже многими высказывалось), что не только ни одно из чувственно-познаваемых свойств не может быть принято как действительно существующее в природе, но и само понятие материи вообще улетучивается. Старая точка зрения, принятая еще греческими атомистами, согласно которой только размер, форма и движение признавались реальными, окраска же, запах и т. д. считались явлениями, была впоследствии обновлена Локком в его разделении качеств на первичные и вторичные, и заключает в себе только произвольную, хотя и очень целесообразную для естественных наук, отправную точку в этом процессе развития философии природы. Субъективная природа такого взгляда, приписывающего первичные качества самим вещам, была раскрыта идеалистами (Беркли, Юм, Кант), а также и представителями трансцендентного реализма, которые убеждены в существовании вне нас природы, до известной степени доступной нашему познанию. Однако проработав последовательно до конца учение атомистов, они были принуждены признать, что материя не представляет собою „чего-либо действительного, а только есть явление внутри и для нашего сознания“, вызываемое взаимодействием сил, действующих на близком расстоянии.[2]

[1] Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, Naturwissenschaftliche Klasse. Niemeyer, Halle a. S. 1931.

[2] E. v. Hartmann, Grundriss der Erkenntnisslehre, Bad Sachsa 1907, 73.

Очень интересно то, что, независимо от этих философских соображений, и успехи теоретической физики заставили притти к полному отказу от представления о веществе. Время классической теории материи давно прошло. Молекулы и атомы уже не являются больше твердыми шариками; пространство, приписываемое им, заполнено только электрическими силами, которые исходят от положительных ядер и отрицательных электронов. Эти ядра и электроны можно бы рассматривать как последние проявления старого понятия материи, если бы не современная квантовая механика, которая заставила принять, что движения этих частичек происходят совсем не в доступном нашему представлению пространстве трех измерений, но в пространствах гораздо большего числа измерений.

Вместе с этим отпадает последняя возможность держаться в каком-либо смысле за столь привычное для нас представление о материи. От всякой наглядности приходится отказаться, и в то же время искусство вычисления поднялось на еще никогда недостигнутую высоту: физика пожинает плоды дерева, которое выращивалось столетиями. Начиная с Галилея, все большее и большее значение придавалось математическим формулировкам. Успехи этого метода поощряли к все дальнейшему продвижению по проторенной дороге, и не надо удивляться, если современные физики, подобно древним пифагорейцам, видят действительную сущность мира в математических соотношениях.[1]

Химия не проделала вместе с физикою этого пути развития! Если цвет, вкус, запах и т. д. называются вторичными качествами, то как раз вторичными качествами химия и интересуется; и во многих случаях гораздо проще бывает поступать так, как если бы эти вторичные качества были свойствами самой материи. Предположение объективно-реального существования хотя бы вкуса и запаха пребывает еще в совершеннейшей темноте, но так как качества эти как в давние времена, так и теперь играют в химии важную роль для характеристики веществ, то химикам и не остается ничего иного, как в совершенно наивно-реалистической форме приписать эти свойства самой материи. И действительно, никто не считает неудобным говорить о соленом вкусе хлористого натрия и дурном запахе сероводорода. Конечно, не требуется больше никаких доказательств того, что мы стоим в данном случае обеими ногами на почве наивного реализма, и даже, как это только-что было показано, без того, чтобы чувствовать какое-либо неудобство от такой, с философской точки зрения, неясности. И даже для такого „свойства веществ“ как цвет, который легче может быть сведен к количественным измерениям, от последних, при химической характеристике, большею частью все-таки отказываются: киноварь „обладает“ красным цветом, золото — металлическим блеском. Точные количественные выражения путем введения различных констант в таких случаях были бы возможны, но обыкновенно слишком сложны.

[1] См., например, Sir James Jeans, The Mysterious Universe, Cambridge, 1930, 127.

Для тех, кто стоит далеко от химии, следует еще в нескольких словах выяснить роль вторичных качеств в этой науке. Химический анализ пользуется всеми доступными нашим чувствам свойствами для характеристики вещества. В первую очередь, конечно, оптическими. Зрение играет для химии такую выдающуюся роль, что польский теоретик Козловский дошел даже до утверждения, что „химия есть результат качественных различий зрительных впечатлений“ [1] — с чем мы ни в коем случае не согласны. Роль обоняния в химии не требует упоминания: частое появление на сцену характерных запахов создало ей в широких кругах дурную славу. Ощущением вкуса для открытия веществ, правда, теперь пользуются реже, чем это делали прежние поколения химиков, но все же одна из важнейших групп соединений — кислоты — постоянно напоминает своим названием об этом свойстве. „Треск“ многих солей при прокаливании, „скрипение“ кремневой кислоты при растирании, „хруст олова“ и т. д. — все это примеры пользования чувством слуха в химии; также и „теплое ощущение“ золота, „скользкость“ кожи, смоченной щелочью, ощущение „жирности вещества“ — все это хорошо знакомые каждому химику представления из области ощущений. С другой стороны, и целью синтеза определенного химического вещества являются его вторичные свойства. Ценность красителя заключается в его окраске (прошу извинить меня за эти само собою понятные слова), значение „ожижения угля“ заключается в том, что из твердого углерода и газообразного водорода создается жидкое горючее вещество.

Преобладание вторичных качеств в химии можно проследить и с физиологической стороны. Не случайность, что как раз крупным химикам приписывают особенную способность к наблюдению вещественных свойств. Кто прочтет классическую книгу Бунзена о реакциях в пламени, тот не будет сомневаться, что автор обладает способностью наблюдать очень тонкие различия цветов. В биографии Либиха мы находим, что его память на запахи позволила ему, по прошествии многих лет, снова узнать вещество, которое он единственный раз в жизни держал в руках и понюхал. О Байере известно, что он был способен наблюдать течение интересовавшей его реакции часто по опыту в простой пробирке, не пользуясь сложными установками и измерительными приборами. Таких примеров можно найти сколько угодно. Каким совершенно иным является тип физика, а особенно физика-теоретика! Как сильно перевешивает у основателей и вождей этой науки любовь к математической абстракции. Только в очень редких случаях,—как например у Бойля,—бывает объединен талант к теоретическому мышлению и к практической лабораторной работе.

Менделеев принадлежал без сомнения к тому типу исследователей, которых во всем многообразии явлений привлекали вторичные свойства.

[1] W. M. Kozlowsky, Bibliothèque du Congrès International de Philosophie. III, Paris, 1901, 529.

Это явствует из многих мест его работ, например, когда он говорит о веществе: „Для химии же это целый живой мир с бесконечным разнообразием индивидуальностей как в самих элементах, так и в их сочетаниях“ [1] (упомянем, что живость его представлений и наглядность его мышления считали анатомически запечатлевшимися в его мозгу, именно в преимущественном развитии левой теменной области).[2]

Чтобы выразить одним словом большое значение для химии вторичных качеств, мы приведем выражение, принадлежащее немецкому философу Фехнеру: под „дневным взглядом“ (Tagesansicht) он подразумевает свойственное наивному человеку (и химику!) миропонимание, при котором цвет, запах, тон и т. д. принимаются объективно существующими; в противоположность этому „ночной взгляд“ (Nachtansicht) физика все эти явления рассматривает только как иллюзию и стремится их объяснить каким-нибудь математическим выражениями.[3] Мы можем сказать, что химик при описании явлений стремится придерживаться „дневного взгляда“.

Но химия есть наука, занимающаяся не только описанием веществ, но и объяснением их свойств. Понятно, что при описании веществ можно стоять на точке зрения наивного реализма, но возможно ли таким путем дать объяснения химическим превращениям? Это приводит нас к общему вопросу — может ли быть построена теория естествознания на качественных объяснениях?

В истории естествознания есть пример грандиозной попытки такого рода — это физика Аристотеля. Его место в теории познания определяется главным образом противопоставлением атомистам. Он не хотел иметь дело с их объективно-реальным миром, в котором существуют только первичные свойства, в отличие от мира иллюзий — вторичных свойств. Он был приверженцем наивного реализма. С точки зрения развития физических знаний мы должны сказать, что взгляды атомистов были глубже и создали прочное основание для естествознания. Мальбранш не без основания сказал об Аристотеле, что его физика есть в сущности только логика. Как раз в интересующей нас области, в химии, она совершенно не приложима: при помощи принципов Аристотеля, даже при всем остроумии, нельзя объяснить возникновения химических соединений.[4] Но все же не следует забывать, что не только абстрактно-логическая схоластика, но в значительной степени и практическая алхимия целые столетия держалась физики Аристотеля и достигла этим путем некоторых успехов, которые всем, конечно, известны. Основные качества Аристотеля были влажность и теплота (и их противоположности), которые у алхимиков

[1] Основы химии. Предисловие, стр. V.

[2] W. v. Bechterew und R. Weinberg, Anatomische und entwicklungsgeschichtliche Monographien, herausgegeben von P. P. Roux, I. Heft, Leipzig 1909.

[3] G. T. Fechner, Die Tagesansicht gegenüber der Nachtansicht, Leipzig, 1879.

[4] См. K. Lasswitz, Geschichte der Atomistik, Leipzig, 1890, I. Band, S. 237.

превратились в горючесть, огнеупорность и летучесть — воплощенные и трех началах: сере, соли и ртути.

Были и в последующие периоды времени в естествознании знаменательные попытки качественного объяснения явлений. Теория флогистона, например, была чисто качественным учением, и ее заслуги в развитии химии теперь уже неоспоримы (хотя Менделеев лично был другого мнения и называл ее „метафизической и метахимической“).[1] Качественные теории оказались полезны даже и для более новой физики. Интересно, что Карно вывел свой принцип, основываясь на предположении существования тепловой материи, хотя он уже и склонялся к тому, чтобы рассматривать теплоту как род движения. А когда Лавуазье, решающие доказательства которого носили количественный характер, составил свою первую таблицу элементов, то не только сохранил качественные начала в веществах света и теплоты, но и в кислороде, который был носителем кислых свойств, совершенно так же как флогистон был носителем горючести. Дальше, на пути к современности, Либих утверждал, что для каждой краски надо искать красящее начало.[2] В его время, когда большинство красящих веществ было неорганической природы, красящее начало ожидали найти в виде какого-то определенного вещества. Теперь та же мысль проявляется в более утонченной форме, когда мы думаем, что понимаем причину окраски какого-нибудь органического соединения, если нам удается в нем установить присутствие некоторой определенной „хромофорной группы“. И когда мы, при изготовлении металлического сплава, прибавляя легкий металл, наделяем сплав свойством легкости, а прибавляя какой-либо другой — сообщаем сплаву свойство вязкости, то мы стоим чрезвычайно близко к старым качественным объяснениям алхимиков.

Все это относится к той части химии, которую физики и философы большею частью не знают, или по крайней мере не ценят; и тем не менее стремление воспрепятствовать возникновению качественных объяснений в точных естественных науках совершенно произвольно. Мне кажется, что и в наше время нельзя об этом сказать ничего правильнее того, что было сказано Бойлем в его „Physiological Essays“: „Я думаю, что, вообще говоря, объяснить какое-нибудь действие или явление, это значит вывести его из какого-либо другого природного явления более известного, чем первое. Отсюда следует, что могут быть различные степени объяснения одних и тех же вещей, и хотя наиболее удовлетворяющими являются такие объяснения, из которых явствует, каким образом вытекает эффект из первичных и общих воздействий материи, а именно: объема, формы, движения, не следует пренебрегать и такими объяснениями, в которых какое-либо особое действие выводится из самых обычных и знакомых свойств тел, как например: теплота, холод, вес, текучесть, твердость,

[1] Основы химии. Предисловие, стр. VIII.
[2] J. v. Liebig, Chemische Briefe, 3. Brief.

брожение и т. д., невзирая на то, что сами они, вероятно, зависят от трех уже названных универсальных воздействий. При изыскании естественных причин, всякое новое открытие приносит как наставление, так и удовлетворение для разума; но я прямо признаюсь, что чем ближе найденные причины лежат к тем, которые находятся на высшей степени ряда причин, тем более разум будет и удовлетворен, и обогащен".[1] С такою оценкою вторичных свойств, правда, не стоит в причинной связи, но вполне гармонирует то, что у Бойля явно заметна склонность к „дневному взгляду". Например, он говорит, что снег бел, а горящий уголь горяч даже тогда, когда никто их не видит и не трогает.[2]

Мы, конечно, вполне согласимся с Бойлем, когда он в приведенной цитате возражает против качественных объяснений и говорит, что они далеко не так удовлетворительны, как количественные; мы даже еще прибавим, что они влекут за собою явную опасность, так как ими часто злоупотребляют, и тогда они становятся с научной точки зрения не имеющими какого-либо значения. Достаточно указать на философские построения немецких натурфилософов (напр. Шиллинга или Окена), высказанные почти 100 лет тому назад. Но и после крушения этих школ опасность еще не миновала; было бы нетрудно найти и современные примеры, хотя бы из марбургской неокантианской школы и среди более и менее близких последователей этого направления.

После всего сказанного мы можем считать доказанным, что химия может быть наивно-реалистической не только там, где она является описательной и сравнивающей наукой (как, например, минералогия и зоология), но до некоторой степени и там, где она пытается давать объяснения. Однако, в самой собственно-химической области, при объяснении образования химических соединений, наивный реализм, как сейчас будет ближе показано, оказывается бессильным; здесь от чувственно воспринимаемых качеств приходится совершенно отвлечься. При этом возникает важный вопрос: должна ли химия в этом случае присвоить себе точку зрения физики? Раньше мы уже видели, что путь, избранный физикою, приводит к полному превращению реальности внешнего мира в математические формулы. Но так как, с другой стороны, в некоторых отдельных случаях мы считали для химии допустимыми в качестве объясняющих факторов даже чувственно воспринимаемые качества, то, конечно, с самого начала вполне допустима и каждая промежуточная точка зрения. Которая же для химии наиболее целесообразна?

Что химические превращения не могут быть объяснены на почве наивного реализма, делается очевидным сейчас же при рассмотрении известного закона о сохранении химических элементов. Мы можем сказать, что теперь этот закон принят всеми химиками, но в преж-

[1] The works of Robert Boyle, Birch Edition, London, 1772, I, 308.
[2] Там же, III, 22

ние времена вокруг него было много превратных толкований. Так, например, Сен-Клер Девилль и Оствальд высказывали взгляд, что в этом законе подразумевается только то, что химические элементы могут быть обратно получены из своих соединений. Менделеев также делает уступку этой точке зрения, когда говорит: „Состав сложного тела есть выражение тех превращений, к которым оно способно".[1]

Но реализм современного понимания природы, и даже язык химических формул, допускает только одно толкование: что атомы элементов действительно находятся в соединениях. Поэтому будем и мы твердо держаться точного смысла закона сохранения химических элементов, и не будем заключать каких-либо компромиссов с схоластическими объяснениями.

Тот факт, что вполне ясное положение, говорящее, что химические элементы неразрушимы и сохраняются во всех соединениях, могло подвергнуться таким различным толкованиям, может быть объяснен тем, что со времени Лавуазье теоретико-познавательный смысл понятия об элементе был позабыт в кругах химиков. Древним атомистам было известно, что законы природы применимы не к миру наивного реализма, а только к трансцендентному миру, не содержащему чувственных качеств (слово трансцендентный применено здесь по Э. Гартману в смысле „лежащий вне сферы сознания"). Также и алхимики еще были убеждены в том, что их три начала соль, сера и ртуть представляют собою трансцендентные сущности, не обладающие чувственно воспринимаемыми свойствами веществ тех же наименований; лишь благодаря сопоставлениям с миром чувственных восприятий эти три начала (а также и четыре элемента перипатетиков) могут рассматриваться как постоянные, и только в таком смысле постоянны и элементы Лавуазье. Последний, однако, вводя свое определение элемента, сделал несколько мало удачных замечаний относительно тогда уже побежденной метафизики. В связи с этим даже во многих теперешних книгах еще можно найти утверждения вроде следующего: „если сравнить элементы Бойля (и Лавуазье) с элементами школы Аристотеля и его началами, то легко видеть, что понятия о них совершенно различны. Старое понятие об элементе подразумевает воплощение свойства, новое — действительно существующие в природе вещества".[2]

Если думать таким образом, то немедленно возникают любопытные затруднения, на которые еще и теперь наталкиваются философы и химики. Так, Джон Стюарт Милль считает, что законы химии нарушают принципы причинной связи;[3] а Бертело находит, что различие между свойствами поваренной соли и составляющих ее элементов — натрия и хлора — так непостижимо велико, что он считает необходимым опровергать взгляд, что

[1] Основы химии, стр. 17.

[2] A. Benrath, Chemische Grundbegriffe, Berlin, 1920, 26.

[3] J. St. Mill. System der deduktiven und induktiven Logik, übersetzt von T. Gomperz, Leipzig, 1892, 11, S. 62.

в поваренной соли заключается еще какой-то третий элемент (с менее от нее отличающимися свойствами).[1]

Также повидимому и Менделеев слишком поверил в победу Лавуазье над метафизикою и разделял его предубеждение против наследства греческих философов. (Это не удивительно для того, кто стоит так далеко от классических учений, что может употреблять выражение: „... классические мучения мысли".) Только поэтому и имел он указанную выше склонность к неправильному толкованию Оствальда, будто химические формулы выражают только возможные перемещения, и только поэтому он сопоставлял различие между элементами и простыми телами с различием между атомами и молекулами — вместо того, чтобы ясно высказать, что и после реформы Лавуазье химический элемент остался трансцендентным началом, совершенно так же, как это понималось и раньше.

В упомянутом выше докладе я старался яснее показать, как близко понятие Лавуазье об элементе, а вместе с этим и наше современное представление, к презираемым „метафизическим" началам философов и алхимиков. При этом я считал полезным провести границу между двумя смыслами, которые придаются выражению „химический элемент", обозначив их „простое тело" и „первичное вещество".

Я предложил употреблять термин „первичное вещество" в тех случаях, когда говорится о неразрушимом веществе, присутствующем и в соединении и в простом веществе; выражение же „простое тело" должно подразумевать изолированное, не связанное ни с каким другим, основное вещество (в нашем смысле). Элементу, как „первичному веществу", мы не можем приписывать никаких определенных свойств, так как он способствует возникновению бесконечно разнообразных свойств, которые он показывает один или в соединении с другими первичными веществами; в качестве же „простого тела" элемент может быть, без ущерба для научной точности, охарактеризован с помощью описания его свойств, как это и было с самого начала сделано вообще для всякого вещества. Говоря о „простом теле", мы можем пребывать в состоянии наивного реализма, но говоря о первичном веществе, уже нельзя забывать о принадлежности его к трансцендентному миру, если мы не желаем впасть сейчас же в противоречия.

Под влиянием Лавуазье еще до сих пор дают определения вроде „элемент есть вещество, которое никакими химическими способами не может быть разложено на более простые".[2] Здесь критерием понятия „элемент" принимается то, что элементы могут быть получены как „простые тела", более не разлагаемые. Но их огромное значение для

[1] M. Berthelot, De la synthèse en chimie organique (Leçons de chimie, Paris 1861, 149 след.). Бертело правильно указал, что чисто эмпирическое определение представления об элементе Лавуазье неполно.

[2] Относительно введения ограничения „никакими химическими способами" в определение Лавуазье см. Handbuch des Physik, Band 22, 440, Springer, Berlin, 1933.

построения всей химической науки заключается в допущении, что те же самые вещества, которые осуществляют явление „простого тела", являются в то же время в трансцендентной объективно-реальной области природы „первичным веществом", служащим для построения не только простых, но и сложных веществ. Основное положение химии — что элементы остаются таковыми в соединениях — относится исключительно к чувственно-невоспринимаемым первичным веществам; при всяком другом понимании это утверждение непонятно. И хотя принципиально можно требовать, чтобы каждый элемент был получен в виде „простого тела", однако многие элементы (как например, фтор или радий) были с полной уверенностью открыты именно благодаря тому, что пришлось принять существование новых трансцендентных „первичных веществ" совершенно таким же образом, как в свое время завоевывали признание трансцендентные начала алхимиков.[1]

Если придерживаться такого различия между „первичным веществом" и „простым телом" как двумя сторонами понятия о химическом элементе, то делается понятным, почему всякое сопоставление понятий: атом — молекула следует устранить. И атом и молекула оба принадлежат к миру трансцендентному, и никак нельзя наивно-реалистически считать их облеченными чувственно-воспринимаемыми качествами. Менделеев едва ли был прав, говоря: „Характеристика материального вещества, как например, серебра или какого-либо другого тела, остается неизменной при любом раздроблении — от самых больших масс и до мельчайших частичек, и, следовательно, эта характеристика должна относиться к свойствам самих частичек".

Уже Эпикур сознал, что понимание химического соединения может быть достигнуто только тогда, когда мельчайшим частичкам вещества уже не приписывается никаких чувственно-воспринимаемых свойств. На значении теории познания Эпикура в этой области я уже останавливался в вышеупомянутом докладе[2] и не хочу здесь снова к этому возвращаться.

Если вполне уяснить себе раз навсегда, что химические первичные вещества, в общепринятом в химии смысле, трансцендентны и не имеют каких-либо чувственных качеств, то сведение их к одной первичной материи становится совершенно естественным и логичным. Сопротивление, которое этому оказывал Менделеев, несомненно имело свой корень в уже упоминавшемся пристрастии химиков к „дневному взгляду". Но последний возможен только по отношению к „простым телам", а не к „первичным веществам", которые обречены на „ночной взгляд" (как и большинство понятий, относящихся к объясняющим, а не описательным естественным наукам). И Фехнер вполне понимал все это.[3]

1 См. в упомянутом докладе (Schriften der Königsberger Gelehrten Ges.), 114 и след.
2 loco cit., p. 110 и след.
3 loco cit., p. 238.

Это сведение первичных веществ к единой первичной материи в значительной степени уже выполнено современной физикою. Правда, не удается ограничиться одной единственной первичной материей, как надеялись с до-сократовских времен — нынешнее состояние науки требует по меньшей мере четырех краеугольных камней мироздания: нейтрона, положительного и отрицательного электронов и нейтрино (протон можно принять образовавшимся из нейтрона плюс положительный электрон плюс нейтрино).

Но если мы, встав на описанную точку зрения, перестанем разделять сомнения Менделеева относительно первичной материи (или четырех первичных материй), то этим мы еще не даем ответа на вопрос: действительно ли для химии необходимо и целесообразно заходить так далеко в своих объяснениях? Уже было подчеркнуто, что сама постановка проблемы материи в химии и в физике существенно различна. Каждая наука должна решить для себя, на каких основах она должна быть построена, и еще далеко не доказано, что самое глубокое обоснование всегда является самым целесообразным. Приведем примеры этого: анатомия, в общем случае, не касается объекта гистологии — клетки (хотя, конечно, здесь имеются и пограничные области), а работает с костями, мускулами, сухожилиями и т. д. Биология, несмотря на свое стремление к физическим причинным объяснениям единичных явлений, для понимания сложного целого не отказывается от качественных принципов объяснений, как например, „наследственности“; она даже до сих пор не может обойтись без телеологических соображений.[1]

Изобретение микроскопа изменило основные положения анатомии так же мало, как сведение химических элементов к нейтронам, нейтрино и т. д. повлияло на развитие химии. Само собою разумеется, мы не говорим о физической химии и других пограничных областях химии и физики. Но в общем и целом вполне можно сказать, что огромная область нетеоретической химии оказалась в поразительно малой степени затронута грандиозными успехами современной физики. И мы можем прибавить „к счастью!“ Некоторым из вас, вероятно, знакомо выражение одного знаменитого гёттингенского математика: „Физика слишком трудна для физиков.“[2] Если бы химия была принуждена опираться на современную теоретическую физику, то большинству из нас пришлось бы, пожалуй, признать: „Химия слишком трудна для химиков“.

Как это предлагал уже Бойль,[3] химические элементы только относительно постоянны, т. е. они остаются неизменными при химических превращениях. Теперь нам известно, что они в двояком смысле сложны по составу: они состоят из смеси изотопов, а атомы каждого изотопа —

[1] Сравн. O. Meyerhold. Betrachtungen über die naturphilosophischen Grundlagen der Physiologie, Berlin, 1933.

[2] См. напр. Die Naturwissenschaften, **10**, 70, 1922.

[3] R. Boyle. The Sceptical Chymist. Everyman's Library, London, 104.

сложены из более простых строительных единиц. Но так как при химических реакциях не происходит ни разделения изотопов, ни изменения атомов в сколько-нибудь значительной степени, то в химии применим закон сохранения элементов.

Это убеждение и позволяет нам, совершенно в духе Менделеева, рассматривать химические элементы как последние сущности. Если мы будем исследовать основные положения химии как самодовлеющей науки, то мы не придем к тем первичным качествам, которые в течение столетий считались основными началами физики, т. е. к величине, форме, движению (которые собственно являются количественным, так как они доступны численному измерению); не придем также и к четырем, указанным выше, „качествам“ современной физики (нейтрон, два рода электронов и нейтрино), а придем к 89 химическим первичным веществам. Если мы вместе с Локком назовем первичными качествами те, которые свойственны самим веществам, то мы должны за основание химии признать 89 первичных качеств.

Собственно говоря, очень странно, что в философской литературе при рассмотрении первичных свойств никогда, сколько мне известно, не упоминается о химических элементах. Это кажется мне еще новым подтверждением уже констатированного факта, что специалисты философы крайне мало обращали внимания на основы химии. С философской точки зрения вряд ли можно найти более подходящее выражение для химических элементов, чем „первичные качества“.

Число 89 может быть вскоре еще несколько увеличится, если будут открыты элементы, недостающие в периодической системе, или новые элементы, расположенные перед водородом или после урана. Но и число 89 конечно кажется некоторым чрезвычайно большим для „первичных качеств“ науки. На это мы можем возразить, во-первых, что и теоретическая физика в сведении первичных качеств к наименьшему числу менее успела, чем на это надеялись, и сейчас не может опуститься ниже, чем до четырех качественно различных элементарных составных частичек. Идеал единой первичной материи не может удовлетворить физику с ее законами и уравнениями. Во-вторых, дело не в большем или меньшем числе начал трансцендентного мира, но в том, что это число ограничено, а не бесконечно.

Шлик[1] (Вена), занимавшийся теорией познания, пришел к выводу, что явилось бы шагом вперед в познании природы, если бы субъективное восприятие цвета, имеющееся у разных людей при разных обстоятельствах, оказалось возможным причислить к трансцендентным постоянным качествам; но это не удовлетворило бы требованиям науки до тех пор, пока бесконечно большому числу оттенков цвета отвечало бы бесконечное множество трансцендентных качеств. Здесь в области оптики решающее

[1] M. Schlick. Allgemeine Erkenntnislehre, Berlin, 1918, 241.

значение имел прием, позволивший свести качественные различия к количественным. Химия шла иной дорогою: тут все свелось непосредственно не к количественным различиям, но к ограниченному числу трансцендентных качеств, от которых производится бесконечное множество химических веществ. Это число постепенно возрастало (со времен Бойля) от 10—20 первичных веществ, признанных несомненно постоянными, до известного нам сейчас числа 89.

Некоторым может показаться странным, что химия, наука с такой определенной склонностью к „дневному взгляду", должна принимать трансцендентные качества, которым не могут быть приписаны какие-либо чувственно-воспринимаемые свойства. Однако, оправдание выбора такой системы представлений, конечно, состоит, как и обычно в науке, в возможности устанавливать законы, причем совершенно исключительной важностью в естественных науках обладают законы сохранения. В поэтической форме Шиллер так обрисовал работу исследователя: „он ищет закономерность в удивительных чудесах случая, ищет покоящуюся точку в беге явлений". Выражаясь более трезво и точно — „в путанице субъективных данных он открывает объективный мир".[1] Совершенно так же, как установление понятия об энергии или об импульсе основано на законах „сохранения энергии" и „сохранения импульса", так и принятие 89 трансцендентных первичных веществ оправдывается законом „сохранения элементов при всех химических превращениях".

Эти трансцендентные вещества, своим появлением в чистом виде или в соединении друг с другом, вызывают чувственные восприятия свойств простых тел и химических соединений. Объяснение того, как именно это происходит, химия и не может и не хочет дать; за это дело должны взяться с одной стороны теоретическая физика, с другой — физиология и психология.

Что химия и до сего дня является учением о химических элементах, и что разложение этих элементов на их составные части необходимо только для сравнительно немногих областей химии, близких к физике, доказывается, между прочим, и неизменной свежестью менделеевских „Основ химии", — книги, которую до сих пор каждый химик может читать с величайшей для себя пользою. Менделеев однажды сказал, что химические элементы можно сравнить с аксиомами геометрии; но может быть еще лучше, если мы вспомним об этимологическом смысле слова „элемент". Элементом называется „буква";[2] элементы — это 89 букв химии, из которых слагаются все ее слова. Буквы можно разделить на черточки и точки, но этим язык так же мало интересуется, как химия — разложением элементов на 4 первичных материи физики. В одной недавно появившейся статье сказано: „мысль химика кажется нам колеблющейся между множе-

[1] M. Schlick, loc. cit., 237.
[2] H. Diels. Elementum, Leipzig, 1899.

ственностью с одной стороны и снижением множественности с другой".[1] Нам же кажется, что здесь — не столько колебание, сколько, и гораздо больше, одновременное развитие различных областей знания. Физике удалось все свести к единству (или по крайней мере к 4). Химия же, до тех пор пока будет существовать наука химии в современном ее смысле, будет придерживаться множественности первичных веществ, в полном соответствии с мнением ее старого мастера Димитрия Ивановича Менделеева.

[1] G. Bachelard. Le pluralisme cohérent de la Chimie moderne, Paris, 1932, 3.

Ю. Б. Румер

НАГЛЯДНЫЕ МОДЕЛИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Я призван сегодня говорить перед химиками, собравшимися почтить память творца периодической системы, о квантовой химии, молодой науке, насчитывающей всего лишь семь лет жизни, но возбудившей к себе интерес среди самых широких слоев химиков. Приходится, однако, признаться, что при попытке удовлетворить этот естественный интерес к новейшему развитию химической физики, химик наталкивается на непроходимую гору из математических формул и чуждых ему понятий и в силу этого часто вынужден отказаться от всякой попытки проникнуть в эту новую, но скрытую за семью печатями, область. Поэтому я думаю, что сделаю полезное дело, если попытаюсь дать сегодня наглядное представление о тех результатах, к которым пришла квантовая химия, попытаюсь отделить конкретное содержание от той математической формы, в которой мы, специалисты-квантовики, привыкли мыслить и без которой невозможно вести исследования в этой области.

Лорд Кельвин как-то сказал, что он не может считать какое-нибудь явление понятным без того, чтобы не представить себе наглядной модели, отображающей это явление. И Кельвин не был одинок среди физиков прошлого столетия. Для всей классической физики характерна потребность наглядно представить себе механизм явления. В изобретении наглядных представлений классическая физика достигла высокой степени совершенства и на этом пути добилась огромных успехов. Достаточно напомнить фарадеевские линии сил и эфир Френеля и представить себе всю ту пользу, которую эти представления принесли науке. Источник этой непоколебимой веры в силу модели, присущей классической физике, безусловно лежит в успехе модели движения небесных тел, предложенной Ньютоном. По преданию падающее с дерева яблоко послужило толчком к открытию законов тяготения и навело Ньютона на мысль, что закон падения тел на земле управляет и движением небесных тел.

Однако уже прошлое столетие является свидетелем первых неудач модельных представлений. Теория Максвеля точно показала, что свойство той среды, в которой распространяются электромагнитные волны, не может быть описано наглядной механической моделью.

Наше столетие является свидетелем дальнейшего крушения модельных представлений. Сегодня, после появления теории относительности и квантовой механики, мы знаем, что законы классической механики, по которой движутся тела, наблюдаемые нами в повседневном опыте, не являются универсальными законами, а лишь приближением, пригодным для описания не слишком быстрых и не слишком малых тел.

Мы сейчас воспринимаем скорее как случайность, что падающее яблоко двигается совершенно по тем же законам, как луна вокруг земли или планета вокруг солнца, потому что обнаружилось, что движение электрона или α-частички происходит по совсем другим законам. Теория относительности и квантовая механика показали нам, что нет возможности однозначно отобразить законы природы на механической модели, элементы которой взяты из повседневной жизни. Так высоко ценимая в прошлом столетии наглядность физических представлений оказалась несостоятельной, когда мы столкнулись с вещами, к нашей повседневной жизни не относящимися, нами в повседневной жизни не наблюдаемыми. В связи с этим изменилась и роль механики в современном естествознании.

Мы прибегаем к математическому анализу потому, что математика дает нам возможность оперировать с понятиями, лежащими далеко за границами нашего представления. Напомним хотя бы четырехмерное кривое пространство теории относительности. Мы привыкли к сознанию ограниченности нашего представления так же, как и к ограниченности наших органов чувств и доверяем искусству математического анализа так же, как каждый естествоиспытатель доверяет микроскопу и телескопу, позволяющим ему проникнуть туда, где человеческий глаз оказывается уже слишком слабым.

Однако, как бы ни были велики успехи математической физики, каждый раз после некоторого периода развития, когда результаты исследования становятся доступными лишь узкому кругу специалистов, возникает потребность создать вместо формул, или на ряду с формулами, наглядное представление. Без него математическое исследование упирается в тупик и попадает под угрозу оторваться от реальности, превратившись в бесплодную спекуляцию. Однако, в наше время мы знаем, что модель, доступная нашему представлению, способна отразить лишь частично действительность, и мы должны точно ограничить пределы применимости модели.

Подобно тому, как надо дать несколько картин здания, если хотеть дать о нем всестороннее представление, так и мы должны дать несколько моделей атома, способных каждая в своей области объяснить ту или иную особенность его поведения. Попытки же построить, как это делала классическая физика, одну общую модель, охватывающую все свойства атома, заранее обречены на неудачу. Делающий это попадает в смешное положения аптекаря, предлагающего лекарство против всех болезней из одной бутыли.

Поскольку мы не можем наглядно представить себе движение, происходящее по законам квантовой механики, мы постараемся, а это мы можем сделать, наглядно представить себе те следствия, которые вытекают из новых законов движения.

Всем вам известная боровская модель атома настолько полно отражала действительность, что смогла не только правильно истолковать спектр атома водорода, но и вскрыть причину и внутренний смысл периодического закона элементов. Но она мало удовлетворяла потребности химиков, ибо атомы модели Бора не обладали никакой способностью сцепляться в молекулы, и уже попытка построить модель для простейшей молекулы водорода закончилась неудачей. Поэтому отбросим модель Бора и перейдем к рассмотрению других наглядных моделей, более отвечающих требованиям химиков. Я начну с векторной модели, поскольку на ней лучше всего понятна специфическая способность химических сил насыщаться и которая дает наиболее наглядное представление о природе валентных штрихов.

Мы будем себе представлять атом в виде шарика, как это делает кинетическая теория материи, обладающего электрическим зарядом, равным нумеру столбца, в котором стоит данный элемент в периодической системе. Вокруг него, как ядра, вращаются в соответствующем числе так называемые валентные электроны. Структура шарика или, как говорят, остова атома нас сейчас интересовать не будет. В результате вращения электронов вокруг оси наша модель приобретает свойство электрического жироскопа, и мы снабдим его ось стрелкой, указывающей направление магнитного момента. У легких элементов, рассмотрением которых мы ограничимся, мы получим два магнитных вектора, которые принято обозначать буквами L и V.[1] Первый происходит от орбитального движения электронов, второй от собственного вращения электронов вокруг оси, так называемого спина. Мы имеем возможность опытным путем точно определить величину орбитального и спинового моментов у атомов.

В следующей таблице приведены значения L и V у первых десяти элементов периодической системы.

ТАБЛИЦА 1

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Заряд остова . . .	1	0	1	2	3	4	5	6	7	0
L	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0
V	1	0	1	0	1	2	3	2	1	0

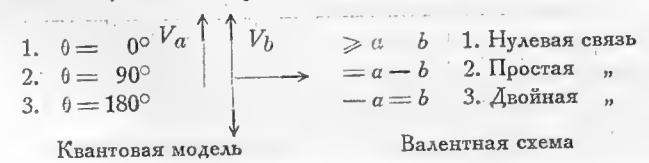
[1] Исчисляется в особых единицах, так называемых боровских магнетонах.

Представим теперь, что два жироскопа, представляющие наши атомы, приходят во взаимодействие друг с другом, и составим себе представление о характере этого взаимодействия. В первую очередь отметим электростатическую, кулоновскую энергию взаимодействий всех электрических зарядов. К этой энергии прибавляется еще магнитная энергия взаимодействия моментов обоих жироскопов. Но мы уже в классической электродинамике привыкли не считать магнитные силы первичными, а сводить их к движению электрических зарядов. Если бы движение электронов в нашем жироскопе происходило по законам классической механики, то магнитными силами можно было бы пренебречь, но квантовая механика учит, что движение электронов происходит по совсем иным законам, чем движение макроскопических зарядов. А раз это так, то и не удивительно, что получающиеся в конечном итоге движения силы совсем иного порядка величины, чем классические электромагнитные силы. Эти силы получили название обменных сил. Математический расчет показывает, что они экспоненциально убывают с расстоянием между атомами и поэтому действуют лишь на очень коротких расстояниях. Кроме того, они, очевидно, зависят и от угла между обоими взаимодействующими жироскопами, как это имеет место в случае классической модели. Мы можем написать энергию взаимодействия в виде

$$E(R) = C(R) + A(R)\,F(\theta),$$

где $C(R)$ — кулоновская, $A(R)$ — обменная энергия взаимодействия, $F(\theta)$ — функция угла между магнитными моментами атомов.

Здесь выступает еще один существенный момент, обнаруженный квантовой механикой. Обычные микроскопические жироскопы могут устанавливаться под любым углом по отношению друг к другу. А потому энергия взаимодействия двух жироскопов, как функция угла между ними, изменяется непрерывно. В силу же новых законов движения микромеханика допускает лишь конечное число возможных углов между двумя осями жироскопов. Если мы обозначим через V_a магнитный момент первого атома и через V_b магнитный момент второго атома, причем $V_a > V_b$, то оказывается возможным лишь $(V_b + 1)$ углов между жироскопами. Положим для наглядности $V_a = 3$, $V_b = 2$. Так как энергия связи явно зависит от угла θ, то мы имеем $(2 + 1)$ возможных энергий для взаимодействующих атомов. Химия давно уже обнаружила эту характерную для квантовой физики прерывность, символизуя ее валентными штрихами.



Наименьшей энергии молекулы соответствует наиболее крепкая двухвалентная связь. Наибольшему значению энергии соответствует неустойчивая молекула из двух непрореагировавших атомов.

Вопрос о том, как ориентированы магнитные моменты спина у атомов, образующих молекулу, зависит, очевидно, от знака обменной энергии $A(R)$. Вычисление показывает, что у большинства атомов он таков, что антипараллельной установке моментов соответствует устойчивая связь. А это дает нам сейчас же наглядное представление о механизме насыщения сил химической валентности, столь отличающей их от сил электростатических. Мы видим, что ответственным за химическую активность атомов является его магнитный момент. Атом, не обладающий моментом, лишен химической активности и не вступает в соединение с другим атомом. Но что верно для одного атома, то верно и для системы атомов. Если результирующий магнитный момент равен нулю, то молекула больше химически неактивна или, как говорят, насыщена. Вспомним, что и подковообразный магнит теряет свою способность притягивать, если замкнуть его якорем и превратить его тем самым в магнитное кольцо.

Скажем несколько слов о характере вычисления энергии взаимодействия атомов. Что касается функции $F(\theta)$, т. е. зависимости от угла, то этот вопрос сводится к алгебраической проблеме, впервые разрешенной Гейтлером методом теории групп. Дирак, предложивший впервые наглядную жироскопическую модель, решил эту задачу, исходя из общих свойств магнитного момента в квантовой механике.

Формула Гейтлера-Дирака дает для $F(\theta)$ выражение:

$$F(\theta)=(V_a-p)(V_b-p+1)-V_a,$$

где p пробегает значения 0, 1, 2... V_b и дает число валентных штрихов между атомами a и b. По этой формуле получаем:

$$F(\ 0°)=3\times 3-3=6;$$
$$F(\ 90°)=2\times 2-3=1;$$
$$F(180°)=1\times 1-3=-2$$

и мы получаем для трех возможных значений энергии $E(R)$

$$E_1(R)=C(R)+6A(R);$$
$$E_2(R)=C(R)+1A(R);$$
$$E_3(R)=C(R)-2A(R).$$

В случае если $A<0$, как это имеет место для большинства атомов, мы получаем три потенциальные кривые, схематически изображенные на рис. 1.

За начало отсчета энергии принята энергия двух изолированных атомов. Характер кривых зависит от вида функций $C(R)$ и $A(R)$. В примере *а*) лишь антипараллельное положение моментов дает устойчивую молекулу; в примере *б*) мы имеем устойчивую молекулу с двойной и простой связью, причем в последнем случае энергия связи чрезвычайно мала.

В многоатомных молекулах положение несколько усложняется в силу того, что при задании величины получающегося вектора магнитного момента и величин всех соответствующих моментов углы между ними еще

неоднозначно определены. А величина угла, как мы видим, пропорциональна числу валентных черточек между соответствующими атомами.

У многоатомных молекул мы уже не можем, для изображения зависимости энергии от расстояния между атомами, пользоваться потенциальными кривыми. Например, энергия взаимодействия трех одновалентных атомов a, b и c, расположенных на одной прямой, будет зависеть от двух расстояний R_{ab} и R_{ac}. Для того чтобы изобразить функцию $E(R_{ab}\,R_{ac})$, пользуются потенциальной поверхностью, рисуя ее по тому же принципу, как карту гористой местности. Такая карта дает наглядное представление о том, как меняется энергия в зависимости от расстояния За „уровень моря“ принята энергия молекулы $a-b$.

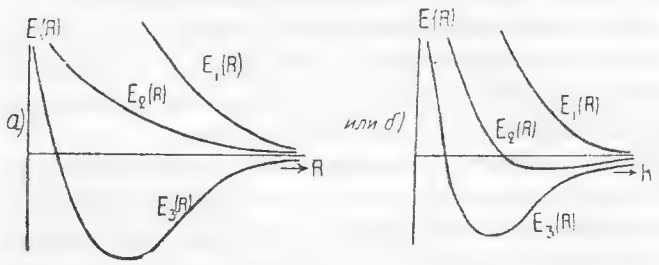


Рис. 1.

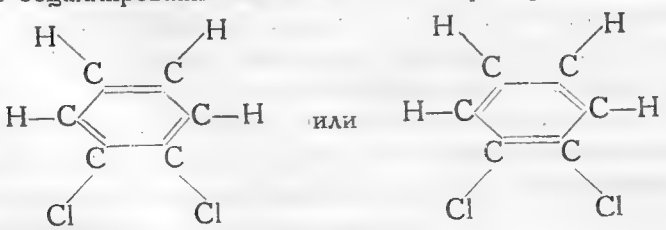
Наверху слева мы имеем молекулу $a-b$ и отдельный атом c (рис. 2); внизу справа молекулу $a-c$ и отдельный атом b. Для того, чтобы произошла реакция $ab+c=ac+b$, необходимо перевести конфигурацию ($R_{ac}=\infty$) в конфигурацию ($R_{ab}=\infty$) вдоль пути, отмеченного пунктиром. Но для этого нужно перевалить энергетическую гору, разделяющую эти две конфигурации, т. е. затратить некоторую энергию. Эта энергия носит название энергии активации.

Квантовая химия имеет возможность объяснить ход реакции замещения и процесс „прыжка“ валентных черточек:

$$c-a\quad b-; \qquad -c\quad a-b.$$

Этот пример очень поучителен, потому что ясно показывает, что у многоатомных молекул валентные черточки не всегда могут быть локализованы. Пусть молекула имеет конфигурацию, отмеченную на чертеже звездочкою Это будет неустойчивая в химическом отношении молекула abc, которая „скатится“ в положение $ab+c$ или $ac+b$. В этом положении валентные черточки не локализованы. Происходит явление, называемое в квантовой химии осциллированием валентностей.

Однако, в химии известны случаи, когда в устойчивой молекуле происходит осциллирование валентностей. Например:



Эту трудность квантовая химия разрешает чрезвычайно любопытным образом. В большинстве случаев определенному состоянию энергии молекулы соответствует определенное расположение черточек или, обращаясь к нашей модели, определенное положение друг относительно друга магнитных моментов атомов. Но иногда, как в приведенном случае дихлорбензола, обнаруживается колебание в расположении моментов друг относительно друга, так что мы имеем два различных расположения валентных штрихов. Если одно из них преобладает, то без особой погрешности можно считать, что черточки локализованы, как и в классической химии. В случае же бензольного кольца, осциллирование моментов приводит к тому, что валентная схема классической химии становится уже непригодной для точного описания явления.

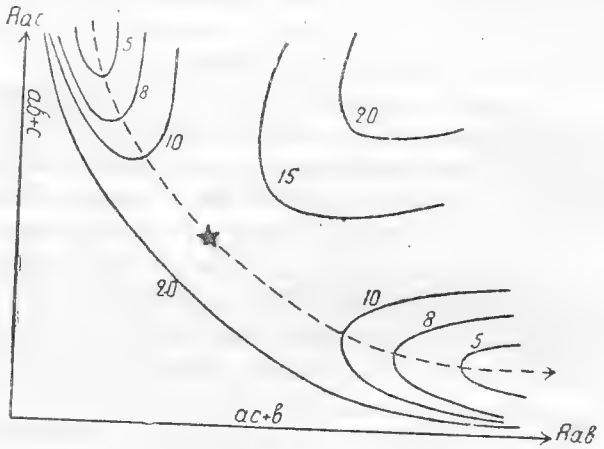


Рис. 2.

Я перехожу ко второй модели, пригодной для представления механизма действий химических сил, к так называемой статистической модели Ферми-Томаса. За последнее время, главным образом благодаря работам Гельмана, Ленца и Иенсена она приобретает особый интерес. Преимущества этой модели заключаются в том, что она дает наглядное представление не столько о силах притяжения, действующих между атомами, сколько о силах отталкивания, препятствующих атомам или остовам сливаться друг с другом.

По Ферми-Томасу мы можем отвлечься от представления о правильном движении электронов внутри атома и рассматривать его, или его остов, как ядро, снабженное атмосферой из электронов. Этот электронный газ, как принято говорить, вырожден, т. е. при обычной температуре сильно отличается по своим свойствам от обычного газа. Лишь при температуре звезд это вырождение пропадает, и электронный газ по своим свойствам не отличается от обычного. Теория электронного газа была развита Ферми и получила блестящее подтверждение в квантовой теории металлов. Характерное отличие этого газа от обычного заключается в том, что и при абсолютном нуле температуры электроны сохраняют часть своей кинетической энергии. Эту часть называют энергией абсолютного нуля. Расчет показывает, что она растет вместе с плотностью электронов. Как следствие из наличия кинетической энергии абсолютного нуля вытекает существование при абсолютном нуле давления электронного газа, которое препятствует электронам упасть на ядро.

Из модели Ферми-Томаса вытекает непосредственно чрезвычайно наглядное, предложенное Гельманом, объяснение сил отталкивания между двумя остовами взаимодействующих атомов. В самом деле, при сближении двух атомов наступает момент, когда остовы проникают друг в друга. Плотность электронов в этом месте увеличивается и вызывает возрастание кинетической энергии абсолютного нуля, что обусловливает появление сил отталкивания. Именно это свойство электронного газа, а не электростатическое отталкивание ядер, препятствует атомам сливаться друг с другом. Лишь в частном случае молекулы водорода отталкивание обусловливается электростатическим взаимодействием ядер. Уже в случае гелия существенную роль в отталкивании двух атомов играет давление окружающего атом электронного газа.

Нужно заметить, что появление сил отталкивания мы могли бы понять, развивая жироскопическую модель. Но наглядность от этого сильно проиграла бы, и мы должны были бы взять из квантовой механики гораздо больше, чем мы вложили в нашу модель. Совершенно также можно и из модели Ферми-Томаса понять природу и сущность сил химической валентности. Однако тогда модель неизбежно проиграла бы в наглядности, и мы должны были бы из свойств электронного газа взять больше, чем существование энергии абсолютного нуля.

Поэтому нам кажется наилучшим пользоваться обеими моделями комбинируя их свойства.

До сих пор мы интересовались свойствами атомов, обусловливающих их химическую активность. Каждый атом представлял для нас жироскоп, сохраняющий, при взаимодействии с другим атомом, свою индивидуальность. Но можно притти к той же проблеме химической связи совсем с другой стороны, исходя из готовой молекулы. И очень сомнительно, что, например, в молекуле воды атомы водорода и кислорода сохраняют свою индивидуальность, т. е. электроны продолжают вращаться попрежнему вокруг своих ядер. Скорее следует ожидать, что некоторые электроны будут двигаться сразу вокруг нескольких ядер. Эта точка зрения представлена на модели, предложенной Гундом и Герцбергом. По этой модели мы должны строить молекулы не из готовых атомов, а из ядер, в поле которых последовательно попадают электроны, совершенно аналогично тому, как строят по Бору периодическую систему атомов.

Перейдем теперь к рассмотрению молекулярных орбит, по которым двигаются электроны, например, в двухатомных молекулах.

Оказывается, что все орбиты распадаются на два класса.

1. Вяжущие орбиты. Энергия электрона, движущегося по этой орбите, уменьшается, если сближать ядра.

2. Разрыхляющие орбиты. Энергия электрона, движущегося по этой орбите, увеличивается, если сближать ядра.

Очевидно, что устойчивость молекулы будет тем больше, чем больше электронов попадает на вяжущие орбиты.

Эта модель позволила Гунду и Герцбергу строить систему двухатомных молекул аналогично тому, как строится система атомов в теории Бора. Молекула будет тем более устойчивой, чем большее число электронов попадет на вяжущие орбиты. Наоборот, устойчивая молекула диссоциирует, если часть орбит из вяжущих превратится в разрыхляющие, или часть электронов будет переведена с вяжущих на разрыхляющие орбиты.

Напомним, как происходит построение атома по Бору. Все возможные в атоме орбиты располагаются на группы в зависимости от величины орбитального момента l, характеризующего орбиту. Орбиты с $l=0$ называются s-орбитами, с $l=1$ p-орбитами и т. д. В готовом атоме мы имеем последовательно:

две	s-орбиты	K слой
две	s-орбиты	L слой
шесть	p-орбит	
две	s-орбиты	M слой
шесть	p-орбит	

и т. д.

Так как по принципу Паули на каждой орбите может помещаться лишь один электрон, то мы имеем два электрона в K слое, восемь электронов в L слое и т. д. Как известно, это слоистое строение атома и является причиной периодической закономерности элементов.

Совершенно аналогичную картину мы имеем и в случае двухатомной молекулы. Все возможные молекулярные орбиты распадаются на группы в зависимости от величины компонента орбитального момента λ на ось молекулы. Орбиты с $\lambda=0$ называются σ-орбитами, с $\lambda=1$ π-орбитами и. т. д. В готовой молекуле мы имеем последовательно:

две	σ-орбиты	I слой
две	σ-орбиты	II слой
две	σ-орбиты	
черыре	π-орбиты	III слой
две	σ-орбиты	

и т. д.

Так как по принципу Паули на каждой орбите может помещаться лишь один электрон, то мы имеем аналогичное атому слоистое строение электронной оболочки молекулы.

На рис. 3 схематически изображены потенциальные кривые для этих орбит. Вяжущим орбитам соответствует потенциальная кривая, подымающаяся вверх при удалении ядер, разрыхляющим орбитам — кривая, опускающаяся вниз.

Помещая на каждую орбиту по электрону, мы последовательно получим молекулы H_2, He_2 и т. д.

ТАБЛИЦА 2

	Молекула	Число связывающих электронов, без разрыхляющих электронов		
$R=0$	H_2	$(2b-0l=2b)$	H — H	$R=\infty$
	He_2	$(2b-2l=0)$	He He	
	Li_2	$(4b-2l=2b)$	Li — Li	
	Be_2	$(4b-4l=0)$	Be Be	
	B_2	$(6b-4l=2b)$	B — B	
	C_2	$(8b-4l=4b)$	C = C	
	N_2	$(10b-4l=6b)$	N ≡ N	
	O_2	$(10b-6l=4b)$	O = O	
	F_2	$(10b-8l=2b)$	F — F	
	Ne_2	$(10b-10l=0)$	Ne Ne	

Следует отметить, что подобно тому, как мы в жироскопической модели поместили часть электронов в остов и ограничились рассмотрением валентных электронов, мы аналогично должны это сделать и в модели Гунда и Герцберга. Лишь валентные электроны атомов становятся молекулярными электронами, более глубокие электроны и в молекуле остаются вблизи своих ядер, образуя остовы составляющих атомов.

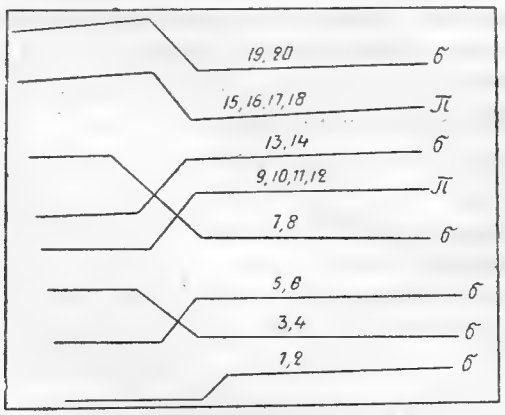


Рис. 3.

Особенный интерес представляет молекулярная модель при рассмотрении многоатомных молекул. Например, в случае молекулы воды можно показать, что максимальное число вяжущих орбит получается при треугольной форме молекулы. В случае прямолинейной модели некоторые из орбит становятся разрыхляющими, что естественно вызывает увеличение энергии. Мы, следовательно, должны затратить работу, чтобы раздвинуть угол между валентными черточками. Аналогично в случае аммиака мы имели пирамидальную форму молекулы, а в случае метана—тетраэдральную. Здесь мы встречаемся с явлениями направленной валентности, давно уже известной химикам и получившей в настоящее время в квантовой механике свое объяснение.

Мы видим, что квантовая химия создала себе достаточно наглядное представление об атомах и молекулах, способное найти себе применение у химиков. Принципиальные вопросы разрешены до конца, и дальнейшее

развитие упирается лишь в трудности чисто математического, расчетного характера. Но в этом ли лежит назначение квантовой химии, чтобы обратиться в чисто математическую дисциплину, в расчет атомных конструкций и получение числовых результатов? На этот вопрос приходится ответить решительным нет. Конечно, и в дальнейшем мы будем определять степень устойчивости молекулы по тепловому эффекту реакций или, в случае необходимости более точного измерения, методами спектроскопии. Целью квантовой химии является выяснить те факторы, которые влияют в ту или другую сторону на поведение атомов и молекул, охватить те явления, объяснить которые не могла классическая химия, в первую очередь — явление активации и катализа. Наша цель сделать из квантовой химии науку, которая помогла бы химику искать пути и средства к улучшению и ускорению химических процессов. И в этом отношении те наглядные представления, которые я вам здесь сегодня изложил, станут более необходимыми, чем теперь, когда разрыв между химией и квантовой физикою лишь начинает заполняться, когда и с той и с другой стороны делаются лишь первые попытки подойти друг к другу. А эта возможность наступает тогда, когда квантовик соглашается сойти с пьедестала своих математических формул, а химик примирится с тем, что в современном развитии много оказалось не совсем таким, как он это себе представлял раньше.

J. B. Rumer

ANSCHAULICHE ATOM- UND MOLEKÜLMODELLE IN DER QUANTENCHEMIE

Ich bin berufen, am heutigen Tage vor Chemikern, die sich versammelten, um den Schöpfer des Periodischen Systems zu ehren, über die Quantenchemie zu reden. Diese junge Wissenschaft, erst sieben Jahre alt, hat das Interesse in den weitesten Kreisen der Chemiker erweckt. Man muss jedoch gestehen, dass beim Versuch dieses verständliche Interesse fur die neueste Errungenschaft der chemischen Physik zu befriedigen, der Chemiker auf unüberwindliche Hindernisse aus mathematischen Formeln und ihm fremden Begriffe stösst. Infolgedessen ist der Chemiker oft genötigt, auf jeglichen Versuch in dieses neue, jedoch mit sieben Siegeln verschlossene Gebiet einzudringen, zu verzichten. Ich nehme deshalb an, dass ich ein nützliches Unternehmen beginne, indem ich versuche ihnen heute eine anschauliche Vorstellung von den Errungenschaften der Quantenchemie zu geben. Ich werde versuchen das wesentlichste von der mathematischen Form, in der wir Fachleute zu denken gewohnt sind, loszutrennen, und ohne die es unmöglich ist in diesem Gebiet zu forschen.

Lord Kelvin sagte, er könne keine Erscheinung als verständlich erachten, ohne sich dabei ein anschauliches Modell vorzustellen, das diese Erscheinung wiedergibt. Lord Kelvin war nicht einsam unter den Physikern des vergangenen Jahrhunderts. Für die gesamte klassische Physik ist das Verlangen nach anschaulichen Vorstellungen einer Erscheinung charakteristisch. Im Erfinden anschaulicher Vorstellungen hat die klassische Physik einen hohen Grad der Vollkommenheit erlangt und auf diesem Wege hervorragende Fortschritte erzielt. Es genügt, wenn ich an die Faradayschen Kraftlinien oder an den Fresnels Äther und somit auch der Fruchtbarkeit dieser Vorstellungen für die Wissenschaft gedenke. Der Ursprung dieses unerschütterlichen Glaubens an die Beweiskraft des Modells, der der klassischen Physik eigen ist, rührt zweifellos von dem Erfolg des von Newton vorgeschlagenen Modells der Bewegung der Himmelskörper her. Nach der Überlieferung soll ein vom Baume fallender Apfel den Anstoss zur Entdeckung der Gravitationsgesetzes gegeben haben und brachte Newton auf den Gedanken, dass das Gesetz des zur Erde fallenden Körpers auch die Himmelskörper lenkt.

Trotzdem ist schon das vergangene Jahrhundert Zeuge der ersten Misserfolge von Modellvorstellungen. Maxwells Theorie zeigte, das die Eigenschaften jenes Mediums, in dem sich die elektromagnetischen Wellen fortpflanzen, durch ein anschauliches mechanisches Modell nicht wiedergegeben werden können.

Unser Jahrhundert ist Zeuge weiterer Niederlagen der Modellvorstellungen.

Dank der Relativitätstheorie und der Quantenmechanik wissen wir gegenwärtig, dass die Gesetze der klassischen Mechanik, nach der sich die Körper aus unserer alltäglichen Erfahrung bewegen, keine Universalgesetze sind, sondern nur Annäherungen, die nur für die Beschreibung der Bewegung nicht zu kleiner und nicht zu schnell bewegter Körper brauchbar sind.

Heutzutage empfinden wir es eher als Zufall, dass der fallende Apfel sich nach denselben Gesetzmässigkeiten bewegt, wie der Mond um die Erde oder ein Planet um die Sonne, da festgestellt wurde, dass die Bewegung eines Elektrons oder eines α-Teilchens sich nach ganz anderen Gesetzen vollzieht. Die Relativitätstheorie und die Quantenmechanik haben uns gezeigt, dass es unmöglich ist, ein Naturgesetz eindeutig an einem mechanischen Modell wiederzugeben, dessen Elemente dem alltäglichen Leben entnommen sind. Die im vorigen Jahrhundert so hoch geschätzte Anschaulichkeit der physikalischen Begriffe erwies sich als unzulänglich, als man Dingen begegnete, die mit dem alltäglichen Leben nichts gemeinsam haben, die man im alltäglichen Leben nicht beobachtet. Im Zusammenhang damit hat sich auch die Rolle der Mathematik in der modernen Naturwissenschaft geändert.

Wir greifen deshalb zur Hilfe der mathematischen Analysis, weil die Mathematik uns die Möglichkeit gibt mit Begriffen zu operieren, die weit über unsere Vorstellungsgrenzen hinausreichen. Es sei an den vierdimensionalen krummen Raum erinnert. Wir sind an das Bewusstsein der Begrenztheit der Vorstellungen, sowie an die Begrenztheit unserer Gefühlsorgane gewohnt und vertrauen dem Können der mathematischen Analysis genau so wie der Naturforscher dem Mikroskop und dem Teleskop vertraut, die ihm die Möglichkeit bieten selbst dort vorzudringen, wo die menschliche Sehkraft schon längst versagt.

Und trotzdem, wie gross die Erfolge der mathematischen Physik auch sein mögen, tritt jeweils nach einem gewissen Fortschritt, wenn die Forschungsergebnisse nur noch dem engen Kreis der Fachleute zugänglich geworden sind, ein gewisses Bedürfniss ein, die Formeln zu veranschaulichen oder neben den Formeln eine anschauliche Vorstellung zu haben. Ohne einer solchen Veranschaulichung gerät die mathematische Forschung in eine Sackgasse und kommt unter die Drohung jegliche Realität zu verlieren, um somit in eine fruchtlose Spekulation verwandelt zu werden. Wir wissen jedoch, dass heutzutage ein Modell, das unserer Vorstellung zugänglich ist, nur teilweise die Wirklichkeit wiederzugeben vermag; wir müssen somit den Verwendungsbereich des Modells genau begrenzen.

Ebenso, wie man mehrere Ansichten eines Gebäudes betrachten muss, um von diesem eine allseitige Vorstellung zu bekommen, müssen wir mehrere Atommodelle schaffen, von denen ein jedes auf seinem Gebiet diese oder jene Eigenart im Verhalten des Atoms erklärt. Versuche, wie sie von der klassischen Physik unternommen wurden, ein einziges Modell zu schaffen, das allen Eigenschaften des Atoms gerecht würde, sind im Voraus zum Misserfolg verurteilt. Man gerät bei diesen Versuchen in die lächerliche Lage des Apothekers, der ein Mittel gegen alle Krankheiten aus ein und derselben Flasche feilbietet.

Da wir uns eine Bewegung, die nach den Gesetzen der Quantenmechanik verläuft, nicht vorstellen können, werden wir versuchen, was auch gelingen wird, uns die Folgerungen der neuen Bewegungsgesetze anschaulich vorzustellen.

Das allen bekannte Bohrsche Atommodell gibt die Wirklichkeit so vollständig wieder, das es nicht nur das Wasserstoff-Spektrum richtig deutet, sondern auch die Ursache und den tieferen Sinn des Periodischen Systems der Elemente klarlegt. Trotzdem befriedigte dieses Modell die Anforderungen der Chemiker nur zum geringsten Teil, da den Atomen des Bohrschen Modelles die Eigenschaft, sich zu Molekülen zu verketten, ganz fehlte. Der Versuch, ein Modell des einfachsten Moleküls des Wasserstoffes zu bauen, schlug fehl. Wir wollen deshalb das Bohrsche Modell verlassen und uns andere anschauliche Modelle betrachten, die den Anforderungen des Chemikers mehr entsprechen. Ich beginne mit dem Vektor-Modell, da an diesem die Eigenart der chemischen Kräfte, sich abzusättigen, am besten verständlich wird. Dieses Modell gibt wohl die anschaulichste Vorstellung von der Natur der Valenz-Striche.

Wir wollen uns das Atom in Gestalt einer Kugel vorstellen, wie dieses vor den kinetischen Theorie der Materie getan wird, deren elektrische Ladung der Spaltennummer des Periodischen Systems, in der das betreffende Element steht, gleichkommt. In dieser Kugel als Kern rotiert eine entsprechende Anzahl sogenannter Valenzelektronen. Die Struktur der Kugel, oder wie man sagt, des Atomrumpfs, soll uns vorderhand nicht interessieren. Infolge der Rotation der Elektronen um ihre Achse erwirbt unser Modell Eigenschaften eines elektrischen Kreisels und wir wollen seine Achse mit einem Pfeil versehen, der die Richtung des magnetischen Momentes anzeigt. Bei leichten Elementen, mit deren Betrachtung wir uns beschränken wollen, erhalten wir zwei magnetische Vektoren, die man mit den Buchstaben L und V bezeichnet.[1] Der erste Vektor entsteht durch die Kreisung der Elektronen auf ihren Bahnen, der zweite infolge Rotation der Elektronen um ihre eigene Achse, dieses ist der sogenannte Spin. Wir sind in der Lage auf experimentellem Wege die genaue Grösse des Bahnmomentes wie des Spin-Momentes für Atome zu ermitteln.

[1] Diese Grössen werden in Einheiten ausgedrückt, die man als Bohrsche Magnetone bezeichnet.

In Tabelle 1 sind die Grössen für L und V der esten zehn Elemente des Periodischen Systems zusammengestellt.

TABELLE 1

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Kernladung	1	0	1	2	3	4	5	6	7	0
L	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0
V	1	0	1	0	1	2	3	2	1	0

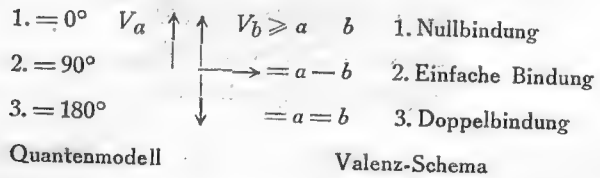
Stellen wir uns vor, dass zwei Kreisel, die unsere Atome veranschaulichen, gegenseitig aufeinander einwirken, wobei wir uns eine Anschauung von der Art dieser Wechselwirkung verschaffen wollen. Zunächst müssen wir die elektrostatische Coulombsche Wechselwirkung aller elektrischen Ladungen berücksichtigen. Zu dieser Energie kommt noch die magnetische Energie der Wechselwirkung der magnetischen Momente der beiden Kreisel hinzu. Von der klassischen Elektrodynamik her sind wir es gewohnt magnetische Kräfte nicht als ursprünglich zu betrachten, sondern führen diese auf die Bewegungen elektrischer Ladungen zurück. Wenn die Bewegung der Elektronen in unserem Kreisel nach den Gesetzen der klassischen Mechanik erfolgen würde, so konnte man die magnetischen Kräfte vernachlässigen. Die Quantenmechanik lehrt jedoch, dass die Bewegung der Elektronen nach ganz anderen Gesetzen erfolgt, als die Bewegung makroskopischer Ladungen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass die im Endeffekt der Bewegung resultierenden Kräfte eine ganz andere Grössenordnung besitzen, als die klassischen magnetischen Kräfte. Diese Kräfte werden als Austauschkräfte bezeichnet. Die mathematische Berechnung ergab, dass mit der Entfernung zwischen den Atomen diese Kräfte exponentiell sinken und deshalb bloss auf sehr geringe Entfernungen wirksam sind. Ausserdem sind sie offensichtlich von dem Winkel abhängig, unter welchem die beidem Kreisel aufeinander einwirken, wie dieses bei dem klassischen Modell der Fall ist. Wir können die Energie der Wechselwirkung folgendermassen darstellen:

$$E(R) = C(R) + A(R)\,F(\theta);$$

hierin bedeuten $C(R)$ die Coulombsche, $A(R)$ die Austauschenergie, $F(\theta)$ die Winkelfunktion zwischen den magnetischen Momenten der Atome.

Hier kommt noch ein wesentlicher Umstand hinzu, der von der Quantenmechanik aufgedeckt wurde. Gewöhnliche makroskopische Kreisel können sich unter einem beliebigen Winkel zueinander einstellen. Deshalb ändert sich die Austauschenergie der beiden Kreisel als Funktion des gegenseitigen Winkels kontinuierlich. Auf Grund der neuen Bewegungsgesetze lässt die Mikromechanik nur eine endliche Zahl der möglichen Winkel zwischen den

beiden Kreiseln zu. Bezeichnen wir als V_a das magnetische Moment des ersten Atoms und mit V_b das magnetische Moment des zweiten Atoms, wobei $V_a > V_b$ ist, so ergibt sich die Möglichkeit von $(V_b + 1)$ Winkeln zwischen den beiden Kreiseln. Nehmen wir der Anschaulichkeit halber an, dass $V_a = 3$ und $V_b = 2$ sind. Da die Bindungsenergie offensichtlich von dem Winkel (θ) abhängt, so haben wir $(2 + 1)$ mögliche Energieen für die einwirkenden Atome. Die Chemie hat schon lange diese für die Quantenphysik charakteristische Diskontinuität bemerkt und sie durch Valenzstriche symbolisiert.



Der geringsten Energie des Moleküls entspricht das stabilste zweiwertige Bindung. Dem grössten Energiewert entspricht das instabile Molekül aus zwei nicht durchreagierten Atomen.

Die Orientirung der magnetischen Spinmomente die das Molekül bilden hängt offensichtlich von dem Vorzeichen der Austauschenergie $A(R)$ ab. Die Berechnung zeigt, dass für die Mehrzahl der Atome das Vorzeichen derart ist, dass der antiparallelen Einstellung der Momente die stabile Bindung entspricht. Dieses gibt uns sofort eine anschauliche Vorstellung von dem Absättigungsmechanismus der chemischen Valenzkräfte, wodurch sich diese so stark von den elektrostatischen Kräften unterscheiden. Wir sehen, dass für die chemische Aktivität eines Atoms, dessen magnetisches Moment verantwortlich zu machen ist, ein Atom, das kein Moment besitzt, ist chemisch inaktiv und reagiert mit anderen Atomen nicht. Was jedoch für ein Atom gilt, muss auch für ein System von Atomen Gültigkeit haben. Wenn das resultierende magnetiche Moment gleich Null ist, so ist das Molekül chemisch nicht aktiv, oder, wie man sagt, gesättigt. Wir erinnern uns, dass auch ein hufeisenförmiger Magnet seine Anziehungskraft verliert wenn man dessen Pole durch einen Anker schliesst, d. h. wenn man ihn hierdurch zu einem magnetischen Ringe verwandelt.

Einige Worte über die Art der Berechnung der Energie der Wechselwirkung von Atomen. Was die Funktion $F(\theta)$ betrifft, d. h. Winkelabhängigkeit, so wird diese Frage auf ein algebraisches Problem zurückgeführt, das erstmals von Heitler mittels der Methode der Gruppentheorie gelöst wurde. Dirac, der als erster ein anschauliches Kreiselmodell vorgeschlagen hat, löste diese Aufgabe ausgehend von den allgemeinen Eigenschaften eines magnetischen Momentes der Quantenmechanik. Die Formel von Heitler-Dirac gibt für Funktion $F(\theta)$ folgenden Ausdruck:

$$F(\theta) = (V_a - p)(V_b - p + 1) - V_a,$$

worin p alle Werte von 0, 1, 2 ... V_b durchläuft, und die Zahl der Valenzstriche zwischen den Atomen a und b ergibt. Nach dieser Formel erhalten wir:

$$F(0°) = 3 \times 3 - 3 = 6$$
$$F(90°) = 2 \times 2 - 3 = 1$$
$$F(180°) = 1 \times 1 - 3 = -2$$

und für die drei möglichen Energiewerte $E(R)$:

$$E_1(R) = C(R) + 6A(R)$$
$$E_2(R) = C(R) + 1A(R)$$
$$E_3(R) = C(R) - 2A(R)$$

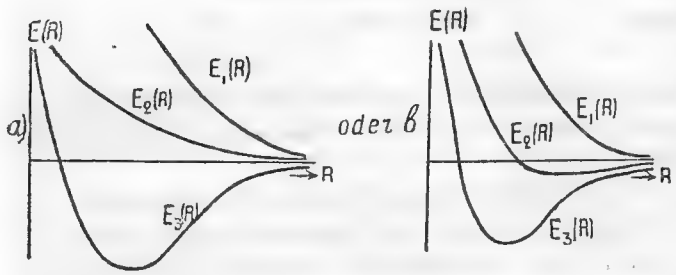


Fig. 1.

Für den Fall, dass $A<0$ ist, wie dieses bei den meisten Atomen statthat, erhalten wir drei Potentialkurven, die in Figur 1 schematisch wiedergegeben sind.

Als Beginn der Ablesung wird die Energie zweier isolieter Atome angenommen. Charakter der Kurven hängt von der Art der Funktionen $C(R)$ und $A(R)$ ab. In Beispiel *a*) gibt nur antiparallele Lage der Momente ein stabiles Molekül; in Beispiel *b*) haben wir ein stabiles Molekül mit doppelter und einfacher Bindung, wobei im letzten Falle die Bindungsenergie äusserst gering ist.

Bei mehratomigen Molekülen werden die Verhältnisse etwas komplizierter, insofern als bei Angabe des resultierenden Vektors des magnetischen Momentes und der Grösse aller entsprechender Momente die Winkel zwischen diesen noch nicht eindeutig bestimmt sind.

Die Grösse des Winkels ist, wie wir sehen, proportional der Zahl der Valenzstrichen zwischen den entsprechenden Atomen. Bei mehratomigen Molekülen können wir für die Darstellung der Abhängigkeit der Energie von den Abständen zwischen den Atomen die Potentialkurven nicht mehr gebrauchen.

Beispielsweise wird die Energie der Wechselwirkung dreier einwertiger Atome *a*, *b* und *c*, die sich auf einer Geraden befinden, von den Abständen R_{ab} und R_{ac} abhängen. Um die Funktion $E(R_{ab}\, R_{ac})$ wiederzugeben, bedient man sich einer Potentialfläche, die nach demselben Prinzip gezeichnet wird, wie eine Berglandschaft. Eine solche Karte gibt eine anschauliche Vorstellung von der Energieänderung in Abhängigkeit von der Entfernung. Als „Meeresniveau" wird die Energie eines Moleküls angenommen (Fig. 2).

Links oben seien das Molekül $a-b$ und ein einzelnes Atom c, rechts unten — das Molekül ac und das einzelne Atom b. Damit die Reaktion

$$ab + c = ac + b$$

eintritt, ist es erforderlich, die Konfiguration ($R_{ac} = \infty$) in die Konfiguration ($R_{ab} = \infty$) längs der punktierten Strecke überzuführen. Hierzu muss jedoch ein energetischer Berg, der diese beiden Konfigurationen voneinander trennt, überwunden werden, d. h. man muss eine gewisse Energie aufbrauchen. Diese Energie wird als Aktivierungsenergie bezeichnet.

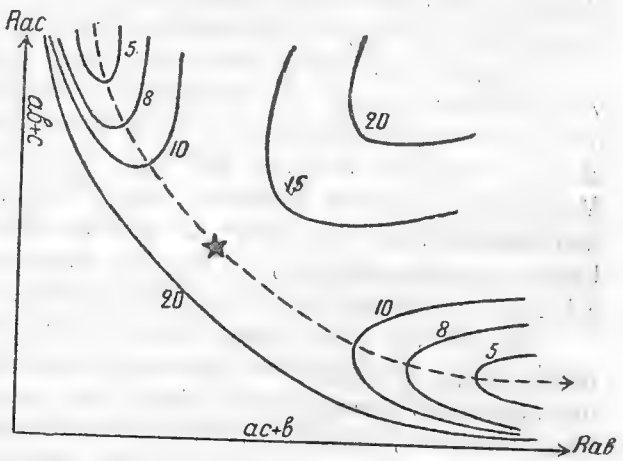


Fig. 2.

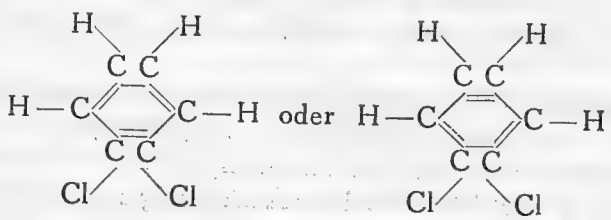
Die Quantenchemie ist in der Lage den Verlauf der Substitutionsreaktion und den Prozess des „Sprunges" der Valenzstriche zu erklären:

$c-a\ \ b-$; $\quad -c\ \ a-b$.

Dieses Beispiel ist sehr lehrreich, weil es deutlich beweist, dass bei mehratomigen Molekülen die Valenzstriche nicht immer lokalisiert werden können.

Es möge das Molekül die in der Figur 2 durch einen Stern bezeichnete Konfiguration besitzen. Dieses wird ein in chemischer Hinsicht instabiles Molekül sein, welches in die Lage $ab + c$ oder $ac + b$ „herabsinkt". In dieser Lage sind die Valenzstriche nicht lokalisiert. Es findet eine Erscheinung statt, die in der Quantenchemie als oszillierende Valenz bezeichnet wird.

Es sind jedoch in der Chemie Fälle bekannt, dass in stabilen Molekülen eine Oszillation der Valenzen stattfindet, z. B.



Diese Schwierigkeit wird von der Quantenchemie auf eine eigenartige Weise gelöst.

In der Mehrzahl der Fälle entspricht einem bestimmten Energiezustand des Moleküls eine bestimmte Lage der Valenzstriche oder an unserem Modell eine bestimmte gegenseitige Lage der magnetischen Momente. Manchmal

jedoch, wie in dem angeführten Beispiel des Dichlorbenzols, merkt man eine Schwankung in der gegenseitigen Lage der Momente, sodass man zwei verschiedene Anordnungen der Valenzstriche vor sich hat.

Wenn die eine Anordnung vorrherscht, so kann man, ohne grossen Fehler zu begehen, annehmen, das die Valenzstriche lokalisiert sind, wie in der klassischen Chemie. In dem Falle des Benzolringes zeigt das Oszillieren der Momente, dass das Valenz-Schema der klassischen Chemie nicht mehr für die genaue Beschreibung der Erscheinung ausreicht.

Ich gehe zum zweiten Modell über, das geeignet ist, eine Vorstellung von dem Mechanismus der Wirkung chemischer Kräfte zu geben, dies ist das sogennante statistische Modell von Fermi-Thomas. In letzter Zeit, hauptsächlich durch die Arbeiten von Lenz, Jensen, Hellmann, gewinnt dieses Modell ein besonderes Interesse. Seine Vorzüge bestehen darin, dass eine anschauliche Vorstellung nicht so sehr von den zwischen den Atomen wirkenden Anziehungskräften, als von den abstossenden Kräften, die das Verschmelzen der Atome oder Atomkerne verhindern, gegeben wird.

Nach Fermi und Thomas können wir auf die Vorstellung von einer regelmässigen Bewegung der Elektronen innerhalb des Atoms verzichten und das Atom bzw. Atomgerüst als einen Kern, mit einer Atmosphäre aus Elektronen versehen, betrachten. Dieses Elektronengas ist, wie man zu sagen pflegt, entartet, d. h. es unterscheidet sich in seinen Eigenschaften bei gewöhnlicher Temperatur stark von gewöhnlichem Gas. Erst bei der Temperatur der Himmelskörper verschwindet diese Entartung und das Elektronengas unterscheidet sich dann in seinen Eigenschaften nicht von gewöhnlichen Gasen. Die Theorie des Elektronengases wurde von Fermi entwickelt und fand eine glänzende Bestätigung in der Quantentheorie der Metalle. Der charakteristische Unterschied dieses Gases von anderen Gasen besteht darin, dass die Elektronen auch beim absoluten Nullpunkt einen Teil ihrer kinetischen Energie beibehalten. Diese Energie bezeichnet man als Nullpunktsenergie. Die Berechnung ergibt, dass diese Energie mit der Dichte der Elektronen wächst. Als Folge Vorhandenseins einer kinetischen Nullpunktsenergie, ergibt sich die Existenz bei dieser Temperatur eines Druckes des Elektronengases, wodurch verhindert wird, dass die Elektronen auf den Kern stürzen.

Aus dem Fermi-Thomasschen Modell ergibt sich unmittelbar eine ausserordentlich anschauliche, von Hellmann vorgeschlagene, Erklärung für die Abstossungskräfte zwischen den Atomrümpfen zweier aufeinander einwirkender Atome. In der Tat wird bei der Annäherung zweier Atome ein Moment erreicht, in dem die Atomgerüste einander durchdringen. Die Dichte der Elektronen wächst hierbei an, wodurch ein Anstieg der kinetischen Nullpunktsenergie hervorgerufen wird, was wiederum das Auftreten der Abstossungskräfte im Gefolge hat. Gerade diese Eigenschaft des Elektronengases und nicht die elektrostatische Abstossung der Kerne verhindert ein Verschmelzen der Atome miteinander. Nur im Spezialfall des Wasserstoffmole-

küls wird die Abstossung durch die elektrostatische Wechselwirkung der Kerne bedingt. Schon im Falle des Helium spielt bei der Abstossung zweier Atome voneinander der Druck des das Atom umhüllenden Elektronengases eine wesentliche Rolle.

Es muss bemerkt werden, dass wir das Auftreten von Abstossungskräften bei der Entwicklung des Kreiselmodells verstehen könnten, jedoch würde die Anschaulichkeit stark beeinträchtigt werden und wir müssten der Quantenmechanik viel mehr entnehmen, als wir für unser Modell aufgewendet haben. Genau so ist es möglich auch aus dem Fermi-Thomasschen Modell die Natur und das Wesen der chemischen Valenzkräfte zu verstehen. Jedoch würde dann das Modell unvermeidlich an Anschaulichkeit verlieren und wir müssten den Eigenschaften des Elektronengases mehr entnehman, als die Existenz einer Nullpunktsenergie. Es erscheint deshalb am zweckmässigsten, sich beider Modelle zu bedienen, indem man deren Eigenschaften kombiniert.

Bisher haben wir uns für diejenigen Eigenschaften der Atome interessiert, welche deren chemische Aktivität bedingen. Jedes Atom stellten wir uns als ein Kreisel vor, welcher bei der Einwirkung auf ein anderes Atom seine Eigenart beibehielt.

Man kann jedoch zu dem Problem der chemischen Bindung auch von anderer Seite gelangen, ausgehend von einem fertigen Molekül. Es erscheint sehr zweifelhaft, ob z. B. in einem H_2O-Molekül die Atome des Wasserstoffes und Sauerstoffes ihre Eigenart beibehalten, d. h. dass die Elektronen auch weiterhin um ihre Kerne rotieren.

Am ehesten ist zu erwarten, das einige Elektronen gleichzeitig um mehrere Kerne kreisen werden. Dieser Standpunkt findet in dem von Hund und Herzberg vorgeschlagenem Modell Ausdruck. Nach diesem Modell müssen wir das Molekül nicht aus fertigen Atomen, sondern aus Atomkernen aufbauen, in deren Felder nacheinander Elektronen geraten, analog dem Aufbau des Periodischen Systems der Atome nach Bohr.

Gehen wir zur Betrachtung der Molekülbahnen, auf denen die Elektronen z. B. in zweiatomigen Molekülen kreisen, über.

Es stellt sich heraus, dass sämtliche Bahnen in zwei Arten zerfallen:

1) B i n d e n d e B a h n e n. Die Energie des sich auf dieser Bahn bewegenden Elektrons nimmt ab, wenn die Kerne einander genähert werden.

2) L o c k e r n d e B a h n e n. Die Energie der sich auf diesen Bahnen bewegenden Elektronen steigt an bei Annäherung der Atomkerne.

Offensichtlich ist die Stabilität eines Moleküls um so grösser, je mehr Elektronen auf die bindenden Bahnen geraten.

Es sei an den Aufbau des Atoms nach Bohr erinnert. Alle im Atom möglichen Bahnen werden in Gruppen eingeteilt, in Abhängigkeit von dem Bahnmoment l, dass diese betreffende Bahn charakterisiert. Bahnen, für die l gleich Null ist, werden als s-Bahnen bezeichnet; ist $l=1$, so handelt es sich um p-Bahnen usw.

Im fertigen Atom haben wir nacheinander

zwei s-Bahnen	K Schale	zwei s-Bahnen sechs p-Bahnen	M Schale
zwei s-Bahnen sechs p-Bahnen	L Schale	usw.	

Da nach dem Pauli Prinzip sich auf jedem Bahn nur ein Elektron befinden kann, so haben wir zwei Elektronen in der K Schale, acht in der L Schale usw. Wie bekannt, bildet die Schalenstruktur des Atoms die Ursache der periodischen Gesetzmässigkeit der Elemente.

Ein ähnliches Bild haben wir im Falle eines zweiatomigen Moleküls. Sämtliche Molekülbahnen zerfallen in Gruppen, in Abhängigkeit von der Grösse der Komponente des Bahnmoments λ, bezogen auf die Molekülachse. Bahnen, in denen $\lambda = 0$, werden als σ-Bahnen, $\lambda = 1$ als π-Bahnen bezeichnet. Im fertigen Molekül haben wir nacheinander:

zwei σ-Bahnen	1. Schale	zwei σ-Bahnen vier π-Bahnen zwei σ-Bahnen	3. Schale
zwei σ-Bahnen zwei σ-Bahnen	2. Schale	usw.	

Da nach dem Paulischem Prinzip sich auf jeder Bahn nur ein Elektron befindet, so haben wir hier ein dem Atom analogen Schalenbau der Elektronenhülle des Moleküls.

In der Figur 3 sind die Potentialkurven dieser Bahnen schematisch wiedergegeben. Den bindenden Bahnen entspricht die bei der Entfernung der Kerne ansteigende Potentialkurve, während den lockernden Bahnen die abfallende Kurve entspricht.

Bringen wir auf jede Bahn je ein Elektron, so erhalten wir nacheinander die Moleküle H_2, He_2 usw.

TABELLE 2

	Molekül	Anzahl von bindenden Elektronen, vermindert um die Anzahl lockerenden Elektronen.		
$R=0$	H_2	$(2b - 0l = 2b)$	H — H	$R=\infty$
	He_2	$(2b - 2l = 0)$	He He	
	Li_2	$(4b - 2l = 2b)$	Li — Li	
	Be_2	$(4b - 4l = 0)$	Be Be	
	B_2	$(6b - 4l = 2b)$	B — B	
	C_2	$(8b - 4l = 4b)$	C = C	
	N_2	$(10b - 4l = 6b)$	N ≡ N	
	O_2	$(10b - 6l = 4b)$	O = O	
	F_2	$(10b - 8l = 2b)$	F — F	
	Ne_2	$(10b - 10l = 0)$	Ne Ne	

Dieses Modell ermöglichte es Hund und Herzberg ein System zweiatomiger Moleküle aufzubauen, ähnlich wie die Atome nach Bohr aufgebaut werden können. Die Moleküle werden umso stabiler sein, je mehr Elektronen auf die Valenzbahnen geraten. Umgekehrt, wird ein stabiles Molekül dissozieren, wenn ein Teil der bindenden Bahnen in lockernde Bahnen verwandelt wird order ein Teil der Elektronen von bindenden auf lockernde Bahnen übergeführt wird.

Es muss bemerkt werden dass ähnlich wie beim Kreiselmodell, bei dem wir einen Teil der Elektronen in den Rumpf verlegten und lediglich die Valenzelektronenbetrachteten wir dieses auch für das Hund-Herzbergsche Modell tun müssen. Nur die Valenzelektronen der Atome werden zu Molekülelektronen, die tiefer gelegenen Elektronen bleiben auch im Molekül in der Nähe ihrer Kerne und bilden das Gerüst der aufbauenden Atome.

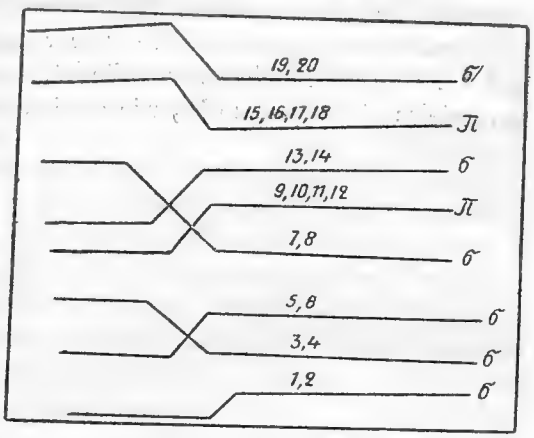


Fig. 3.

Ein besonderes Interesse bilden Molekülmodelle beim Betrachten mehratomigen Moleküle. Im Falle des Wassers kann man beispielsweise zeigen, dass die maximale Anzahl bindender Bahnen bei Dreiecksform des Moleküls entsteht. Ist das Modell linear, so werden einige Bahnen zu lockernden Bahnen, was natürlich ein Anwachsen der Energie bedingt. Hieraus folgt, dass wir Arbeit aufwenden müssen, um den Winkel, der durch die Valenzstriche gebildet wird, zu vergrössern. Ganz ähnlich haben wir beim Ammoniak eine pyramidale, beim Methan eine tetraedrische Molekülform. Hier begegnen wir der Erscheinung gerichteter Valenzen, die den Chemikern längst bekannt ist und gegenwärtig durch die Quantenmechanik ihre Erklärung erhalten hat.

Wir sehen, dass die Quantenchemie sich eine genügend anschauliche Vorstellung von den Atomen und Molekülen geschaffen hat, die auch bei den Chemikern eine Anwendung finden kann. Prinzipielle Fragen sind endgültig gelöst und die weitere Entwicklung findet Schwierigkeiten rein mathematischer, rechnerischer Art. Aber liegt denn darin die Aufgabe der Quantenchemie, in eine rein mathematische Disziplin werwandelt zu werden, um Atomkonstruktionen zu berechnen und Zahlenwerte zu erhalten? Diese Frage muss mit aller Entschiedenheit verneint werden. Natürlich werden wir auch weiterhin die stabilität eines Moleküls nach dem Wärmeeffekt der Reaktion oder falls grössere Genauigkeit erforderlich ist, nach spektroskopischen Methoden bestimmen. Die Aufgabe der Quantenchemie ist diejenigen Faktoren kennenzulernen, die in der einen oder anderen Richtung das Verhalten von

Atomen und Molekülen beeinflussen, jene Erscheinungen zu umfassen, die die klassische Chemie nicht erklären konnte, in erster Linie die Erscheinung der Aktivation und der Katalyse. Unser Ziel ist aus der Quantenchemie eine Wissenschaft zu machen, die dem Chemiker hilft neue Wege und Mittel zur Verbesserung und Beschleunigung chemischer Reaktionen zu finden. In dieser Hinsicht werden diejenigen anschaulichen Vorstellungen, die ich heute dargelegt habe, notwendiger sein, als zur Zeit, da die Lücke zwischen Chemie und Quantenphysik sich auszufüllen beginnt, da von der einen wie von der anderen Seite die ersten Schritte unternommen werden, um einander näher zu kommen. Diese Möglichkeit tritt erst dann ein, wenn der Quantenphysiker sich von der Höhe seiner mathematischen Formeln herablässt und der Chemiker sich damit abfindet, dass in der gegenwärtigen Entwicklung vieles nicht ganz so ist, wie er sich dieses früher vorstellte.

Lise Meitner
Berlin-Dahlem

ATOMKERN UND PERIODISCHES SYSTEM DER ELEMENTE

Die Grundlage für die grosse Leistung bei der Aufstellung des natürlichen Systems der Elemente durch Mendeleev und Lothar Meyer war die Erkenntnis, dass das Atomgewicht die geeignete Atomkonstante sei, um zu einer systematischen Klassifizierung der Elemente zu gelangen. Die moderne Atomtheorie hat dagegen zu einer Deutung des Periodischen Systems geführt, bei der zunächst das Atomgewicht überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Die Platzzahl eines Elements in diesem System und damit seine chemischen Eigenschaften sind eindeutig gegeben durch die positive Ladung des Atomkerns oder die ihr gleiche Anzahl der in der äusseren Elektronenhülle angeordneten negativen Elektronen. Masse und Struktur des Atomkerns spielen hierbei keine Rolle, und wir wissen heute, dass es Elemente oder richtiger Atomarten gibt, die bei gleicher Zahl und Anordnung der äusseren Elektronen sehr verschiedene Atomgewichte besitzen, die sogenannten isotopen Atomarten. Z. B. sind bei Zinn die Atomgewichte über den Bereich von 112 bis 124 verteilt. Umgekehrt gibt es Elemente, die bei ganz verschiedenen chemischen Eigenschaften gleiche Atomgewichte aufweisen und die man daher als isobar bezeichnet. Ich nenne da als Beispiel das Atomgewicht 124, das wir bei Zinn, Tellur und Xenon vertreten finden. Das Atomgewicht bestimmt also nicht eindeutig die Natur eines chemischen Elementes, es stellt nicht die charakteristische Konstante des chemischen Elementes vor, sondern ist eine charakteristische Konstante des Atomkerns. Wenn trotzdem Mendeleev auf Grund der Atomgewichte der damals bekannten Elemente (es waren rund 70) eine fast fehlerfreie Einordnung im Periodischen System durchzuführen und neue, bis dahin unbekannte Elemente richtig vorher zu sagen vermochte, so war das neben seiner genialen Intuition auch dem glücklichen Umstand zu danken, dass das Atomgewicht in erster Näherung proportional ansteigt mit der positiven Kernladung, also mit der Platzzahl der Elemente im Periodischen System.

Für die Festlegung eines chemischen Elementes genügt e i n e Konstante, nämlich die Zahl der um den Atomkern angeordneten Elektronen, weil alle chemischen Prozesse innerhalb dieser Elektronen verlaufen und Masse und Aufbau des Atomkerns dabei gar nicht ins Spiel kommen. Zur Charakterisierung des Atomkerns sind dagegen zwei Konstanten nötig, das Atomgewicht und die

positive Kernladung. Das Atomgewicht 124 kann, wie schon erwähnt, dem Zinn, Tellur oder Xenon angehören; sobald aber die Kernladungszahl z. B. als gleich 54 bestimmt ist, ist der betreffende Atomkern eindeutig als Xenon-Atomkern 124 festgestellt. Dass zu dieser Festlegung zwei Konstanten nötig sind, kann als Hinweis betrachtet werden, dass die Atomkerne aus zwei Arten von Elementarteilchen aufgebaut sind; sonst wäre ja auch die Existenz isotoper Atomarten nicht möglich. Nach der heutigen durch zahlreiche Experimente gestützten Anschauung sind diese Elementarbestandteile die Protonen und die Neutronen. Die in einem Atomkern vorhandene Zahl n_1 von Protonen bestimmt seine positive Kernladung Z und damit die Zahl der äusseren Elektronen, also seinen chemischen Charakter; enthält er ausserdem noch n_2 Neutronen, so ist sein Atomgewicht A gleich der Summe von $n_1 + n_2$. Also die Ordnungszahl Z gibt die Anzahl der im Atomkern vorhandenen Protonen an, die Differenz zwischen Atomgewicht und Kernladung $A - Z$ gibt die Zahl der vorhandenen Neutronen an. Z. B. besteht der mehrfach erwähnte Xenon-Atomkern vom Atomgewicht 124 und der Kernladung 54 aus 54 Protonen und $124 - 54 = 70$ Neutronen. Elektronen existieren nach dieser Auffassung im Kern nicht, weder negative noch positive. Die genaue Kenntnis der Atomgewichte gestattet indes nicht nur anzugeben, aus wieviel Elementarteilchen jeder Atomkern besteht, sondern ermöglicht auch Aussagen über den Energieverbrauch, der mit dem Aufbau des Atomkerns verknüpft ist. Die Masse eines Atomkerns ist nämlich stets kleiner als die Summe der Einzelmassen der im Kern enthaltenen Protonen und Neutronen. Die Masse ist eben keine unveränderliche Grösse, sondern kann bekanntlich, wie jede Energie, in andere Energieformen übergehen. Der Aufbau eines stabilen Atomkerns aus seinen Bestandteilen ist ein exothermer Prozess und die Energietönung dieses Prozesses ist durch den Massendefekt gegeben, d. h. durch den Unterschied zwischen dem Atomgewicht des betreffenden Atomkerns und der Summe der Atomgewichte der in ihm vereinigten Protonen und Neutronen.

Dass das abgerundete Atomgewicht die richtige Anzahl der vorhandenen Protonen und Neutronen anzeigt, danken wir sozusagen einer glücklichen Intuition der Chemiker, vor allem Berzelius, der den Anstoss dafür gab, die Atomgewichtsbestimmungen auf Sauerstoff (gleich 16) zu beziehen. Hätte man die Atomgewichte auf Wasserstoff gleich 1 bezogen, so hätte infolge des Massendefektes z. B. Bi statt des Atomgewichtes 209.00 das Atomgewicht 207.3.

Protonen und Neutronen sind durch zahlreiche Experimente als Atomkernbestandteile nachgewiesen. Wir können auf verschiedenen Wegen aus schweren Kernen Protonen und Neutronen herausschlagen, wobei zugleich der ursprüngliche Atomkern in einen neuen Kern übergeht. Am längsten bekannt ist die von Rutherford und seinen Schülern entdeckte Auslösung von Protonen durch Bombardieren mit α-Strahlen, z. B. beim Stickstoff:

$$N_7^{14} + \alpha_2^4 \rightarrow O_8^{17} + H_1^1 \cdot \qquad (1)$$

Der Prozess verläuft so, dass das α-Teilchen im Kern verbleibt und ein Proton herausgeworfen wird. Es handelt sich hier also um einen Aufbauprozess, denn der entstehende Atomkern ist schwerer, enthält also mehr Elementarteilchen als der Ausgangskern.

Als zweites Beispiel sei hier das Aluminium angeführt, das durch Beschiessen mit α-Strahlen in Si^{30} verwandelt werden kann:

$$Al_{13}^{27} + \alpha_2^4 \rightarrow Si_{14}^{30} + H_1^1 . \qquad (2)$$

Ich zeige diese künstliche Umwandlung in einer bei uns gemachten Wilsonaufnahme, bei der aus Al durch Po-α-Strahlen herausgeworfenen Protonen durch ihre Nebelbahnen sichtbar sind (Fig. 1). Das Po befindet sich in einem in die Wilsonkammer eingeführten Zylinder, dessen Vorderhälfte durch eine so dicke Aluminiumfolie gebildet ist, dass α-Strahlen und natürliche H-Strahlen nicht hindurchtreten können. Alle vom Aluminium ausgehenden Bahnen müssen daher durch aus dem Kern stammende Protonen erzeugt sein. Die Existenz der Neutronen ist von Chadwick zuerst bei Li, B und Be erkannt worden im Anschluss an Versuche von Curie und Joliot, die an die Bothe-Beckerschen Beobachtungen anknüpften. Der Prozess spielt sich ganz parallel dem vorher genannten ab:

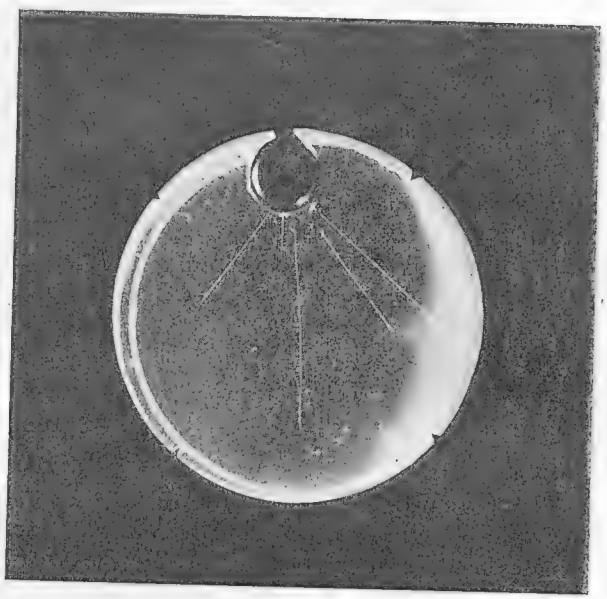


Fig. 1.

$$Be_4^9 + \alpha_2^4 \rightarrow C_6^{12} + n_0^1 . \qquad (3)$$

Das α-Teilchen wird eingefangen, ein Neutron wird abgespalten. Es besteht also wohl kein Zweifel, dass Protonen und Neutronen die Grundbausteine der Atomkerne darstellen. Daneben treten aber sozusagen als sekundäre Einheiten noch Heliumkerne $=\alpha$-Teilchen und wahrscheinlich auch der schwere Wasserstoffkern H_1^2 auf. Dass die α-Teilchen Bestandteile der schweren Atomkerne sind, ist seit langem aus den radioaktiven Prozessen bekannt. Aber auch künstliche Umwandlungsprozesse unter Abspaltung von α-Teilchen aus stabilen Atomkernen sind heute schon zahlreich beobachtet und zwar sowohl durch Beschiessen mit Neutronen als mit Protonen.

Als Beispiel für Neutronenzertrümmerung sei hier der Prozess angegeben

$$O_8^{16} + n_0^1 \rightarrow C_6^{13} + \alpha_2^4 , \tag{4}$$

den ich ihnen an einer aus unserem Institut stammenden Wilsonaufnahme (Fig. 2) zeige, bei der Be-Neutronen durch Sauerstoff liefen. Eines dieser Neutronen hat nach Gleichung (4) die Zertrümmerung eines Sauerstoffkerns hervorgerufen. Man sieht die lange Nebelbahn des herausgeworfenen α-Teilchens und die kurze Bahn des neu entstandenen C_6^{13}-Kerns.

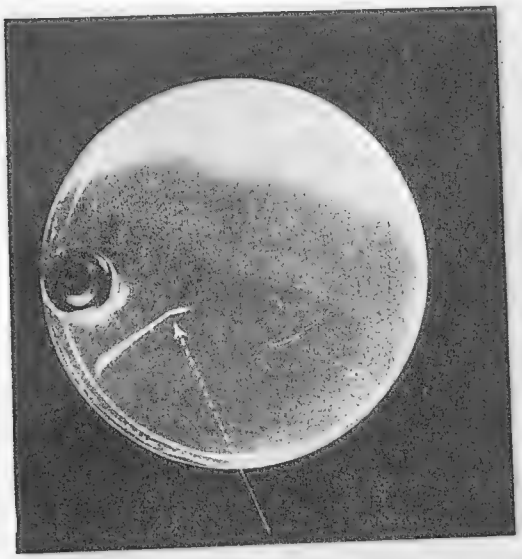


Fig. 2.

Bei der Zertrümmerung durch Protonen (Cockroft und Walton) sind bisher vor allem solche Prozesse nachgewiesen, bei denen ein nur aus α-Teilchen aufgebauter Kern entstehen müsste, der aber aus energetischen Gründen nicht stabil wäre und daher in seine α-Bestandteile zerplatzt. Beispiele hierfür sind

$$\begin{aligned} Li_3^7 + H_1^1 &\rightarrow 2\alpha; \\ B_5^{11} + H_1^1 &\rightarrow 3\alpha. \end{aligned} \tag{5}$$

Das gleichzeitige Auftreten von 2α-Strahlen bei Li-Zertrümmerungen und 3α-Strahlen bei dem angegebenen Borprozess ist von F. Kirchner und von Dee und Walton in Wilsonaufnahmen wahrscheinlich gemacht worden, wie Sie aus den nachfolgenden Bildern (Fig. 3 und 4) sehen. Dass gerade diejenigen Elemente durch Protonen zertrümmerbar sind, die durch das H_1^1 ein neues α-Teilchen aufbauen können und daher zu ganzzahligen Vielfachen von α-Teilchen werden, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass das α-Teilchen ein Gebilde mit sehr grossem Massendefekt ist, seine Bildung also mit sehr hoher exothermer Energietönung verknüpft ist. Gamov hat speziell auf diesen Umstand verwiesen für die Deutung der Tatsache, dass Elemente mit gerader Ordnungszahl und geradem Atomgewicht so viel häufiger vorkommen als solche mit ungeraden Neutronen- oder Protonenzahlen. Zertrümmerungen durch Deutonen $\left(H_1^2\right)$ sind vor allem von amerikanischen Forschern untersucht worden (Lawrence, Lauritsen, Crane, Tuve, Hafstad, Livingstone, Henderson) und in neuerer Zeit auch von Rutherford und seinen Schülern.

Als Beispiele seien die Prozesse angeführt:

$$B_5^{11} + H_1^2 = C_6^{12} + n_0^1 \quad \text{und} \quad Li_3^6 + H_1^2 = Li_3^7 + H_1^1, \tag{6}$$

neben dem Prozess $Li_3^6 + H_1^2 = 2\alpha$.

Fig. 3.

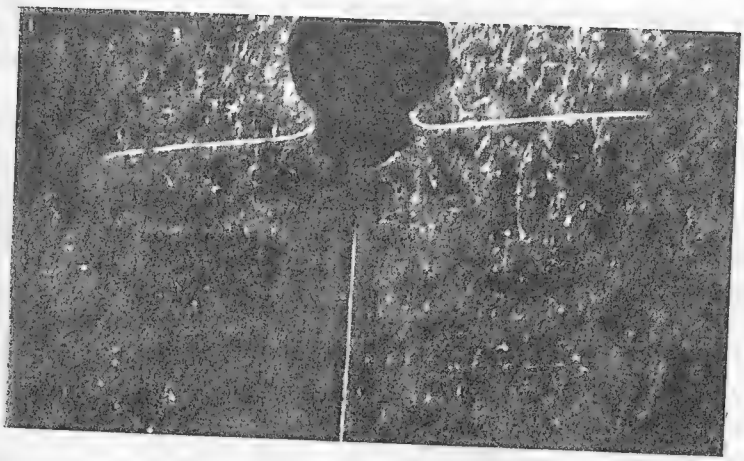


Fig. 4.

Bei allen hier betrachteten künstlichen Umwandlungsprozessen sind die neu entstehenden Atomkerne stabil und gehören durchwegs Atomarten an die aus der Isotopenforschung bereits bekannt sind. Sie lassen sich schematisch als Austauschreaktionen darstellen:

$$1)\ \alpha \rightleftarrows n_0^1\ ;\quad 2)\ \alpha \rightleftarrows H_1^1\ ;\quad 3)\ H_1^2 \rightarrow \alpha\ ;\quad 4)\ H_1^2 \rightarrow H_1^1\ ;\quad 5)\ H_1^2 \rightarrow n_0^1\ . \tag{7}$$

Der Austausch $H_1^1 \rightarrow \alpha$ ist bisher nur in der oben angegebenen Form des Zerplatzens in sämtliche Bestandteile bekannt, für die Reaktionen 3, 4 und 5 sind die Umkehrprozesse bisher überhaupt nicht beobachtet. Ebenso fehlen bei dieser Art der Umwandlungen bisher Prozesse der Form $n_0^1 \rightleftarrows H_1^1$. Man kann aus energetischen Überlegungen etwas über die relative Wahrscheinlichkeit der angeführten Austauschreaktionen aussagen. Die Einfangung eines Protons ist immer ein sehr stark exothermer Prozess, denn die Masse des freien Protons ist 1.0072, während ein Proton im Kern die Masse von höchstens 1.000 hat. Das sieht man ohne weiteres ein, wenn man die Massen von Kernen vergleicht, die sich um ein Proton in ihrem Aufbau unterscheiden, z. B. das Atomgewicht von C_6^{12} ist 12.0036, das von B_5^{11} 11.011; die Gewichtsdifferenz der beiden Kerne beträgt also 0.9926, d. h. das im C_{12} zum B_{11} neu hinzugekommene H_1^1 hat im Kern eine um rund 0.015 Masseneinheiten kleinere Masse und damit entsprechend der Energie- und Masseneequivalenz eine um 14.10^6 Volt kleinere Energie als im freien Zustand. Diese Energie steht für die Umwandlung eines Kerns beim Einfangen eines Protons zur Verfügung, und es ist dies eine sehr grosse Energie. Das bedingt auch, dass schon Protonen von sehr kleiner kinetischer Energie wie 20 000 Volt Umwandlungen hervorrufen können, weil man eben in dem Massendefekt des Protons ein sehr grosses Energiereservoir zur Verfügung hat.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Neutron. Vergleicht man zwei benachbarte Isotope, die sich um ein Neutron im Aufbau unterscheiden, so ist die Atomgewichtsdifferenz immer höchstens gleich oder kleiner als 1. Die Masse des freien Neutrons dagegen, über die ich später noch sprechen werde, ist sicher nicht wesentlich verschieden von der des freien Protons.

Bei den α-Teilchen ist aber der Sachverhalt ein anderer. Das α-Teilchen hat im freien Zustand mit seiner relativ kleinen Masse von 4.0017 einen sehr grossen Massendefekt, der etwa 30 Millionen Volt entspricht. Es ist also ein sehr stabiles Gebilde. Als Bestandteil der schwereren Kerne hingegen ist es relativ lose gebunden. Vergleichen wir zwei Kerne, die sich um ein α-Teilchen unterscheiden, wie etwa O_{16} und Ne_{20}, so ergibt sich die Atomgewichtsdifferenz zu 3.9967, der Unterschied gegenüber dem freien α-Teilchen beträgt im Energiemass rund 5.10^6 V. Daher müssen α-Teilchen, wenn sie zertrümmern sollen, viel grössere Energien besitzen als Protonen, mindestens $2.5 \cdot 10^6$ V gegenüber der untern Grenze von 20 000 V bei Protonen.

Daraus folgt, dass Austauschprozesse $H_1^1 \rightleftarrows \alpha$ leichter vor sich gehen werden, als Prozesse $H_1^1 \rightleftarrows n$. Die letzteren sind erst für sehr hohe kinetische Energie der H_1^1 bzw. Neutronen zu erwarten und sind für Neutronen grosser Energie auch tatsächlich beobachtet, allerdings nicht in den hier besprochenen Prozessen der Umwandlung unter direkter Bildung stabiler Atomkerne.

Neben diesen Prozessen der künstlichen Umwandlungen, bei denen stets bekannte stabile Atomkerne entstehen, sind nun im letzten Jahr durch

Curie und Joliot künstliche radioaktive Prozesse entdeckt worden, bei denen sich zunächst eine instabile Atomart bildet, die erst durch einen nachfolgenden radioaktiven Zerfall unter Aussendung positiver Elektronen zum stabilen Endprodukt führt, z. B.

$$\begin{array}{l} \mathrm{Al}_{13}^{27} + \alpha_2^4 = \mathrm{P}_{15}^{30} + n_0^1 \\ \qquad\qquad\quad \searrow \\ \qquad\qquad\quad \mathrm{Si}_{14}^{30} + e^+ \end{array} \tag{8}$$

Der Atomkern P_{15}^{30} zerfällt genau wie die gewöhnlichen radioaktiven Elemente nach einem Exponentialgesetz in S_{14}^{30}. Die Halbwertszeit beträgt in diesem Fall 3′15″.

Dass auch Neutronen zur Bildung von radioaktiven Atomkernen führen, haben vor allem Fermi und seine Mitarbeiter gezeigt. Da das Neutron keinerlei Coulombsches Feld um sich hat, dringt es besonders leicht auch in schwere Atomkerne ein und die italienischen Forscher haben auch fast alle Elemente durch Neutronen in radioaktive Atomarten überführen können mit Ausnahme von den leichten Elementen H, Li, C, N, O und den schweren Elementen Os, Ru, Tl, Pb und Bi.

Die Art der Prozesse sei an folgenden Beispielen dargelegt:

$$\begin{array}{l} \mathrm{Al}_{13}^{27} + n_0^1 = \mathrm{Na}_{11}^{24} + \alpha_2^4 \\ \qquad\qquad\quad \searrow \\ \qquad\qquad\quad \mathrm{Mg}_{12}^{24} + e^- \end{array}$$

ausserdem

$$\begin{array}{l} \mathrm{Al}_{13}^{27} + n_0^1 = \mathrm{Mg}_{12}^{27} + \mathrm{H}_1^1 \\ \qquad\qquad\quad \searrow \\ \qquad\qquad\quad \mathrm{Al}_{13}^{27} + e^- \end{array} \tag{9}$$

Den zwei verschiedenen Umwandlungsarten entsprechend sind auch zwei Halbwertszeiten beobachtet, die von Fermi für den ersten Prozess zu etwa 1 Tag, für den zweiten zu 12 Minuten angegeben werden. Wir haben in guter Übereinstimmung für den ersten Prozess 12—15 Std., für den zweiten Prozess 10 ± 1 Min. beobachtet.

Hier scheint besonders interessant der zweite Prozess, der wieder zum Ausgangsatomkern zurückführt. Umwandlungen dieser Art sind von den italienischen Forschern bei einer ganzen Reihe von Elementen festgestellt worden, z. B. beim P, S, Fe, Cr und anderen. Die dabei entstehenden radioaktiven Atomkerne scheinen alle unter Aussendung von β-Strahlen in stabile Atomkerne überzugehen. Ähnliche Prozesse sind von amerikanischen Forschern durch Beschiessen mit Deutonen erhalten worden, z. B.

$$\begin{array}{l} \mathrm{C}_6^{12} + \mathrm{H}_1^2 = \mathrm{N}_7^{13} + n_0{}^1 \\ \qquad\qquad\quad \searrow \\ \qquad\qquad\quad \mathrm{C}_6^{13} + e^+ \end{array}$$

Dieser Prozess zeigt, auf welchem Wege aus einer Atomart eine schwerere isotope Atomart sich bilden kann.

Alle bisher beobachteten angeregten radioaktiven Prozesse verlaufen also entweder unter Abgabe positiver Elektronen oder unter Abspaltung negativer Elektronen. Künstlich erzeugte radioaktive Atomarten, die beim Zerfall schwere Teilchen, wie Protonen oder Neutronen oder α-Teilchen abgeben, sind vorläufig nicht gefunden worden. Diese neueren radioaktiven Atomkerne, wie N_7^{13}, P_{15}^{30}, Na_{11}^{24}, Cl_{17}^{34} usw., können begreiflicherweise unter den durch die gewöhnliche Isotopenforschung festgestellten Atomarten nicht vertreten sein. Zu den bisher bekannten rund 200 stabilen Atomarten innerhalb der 92 Elemente des Periodischen Systems kommt also jetzt noch eine Reihe radioaktiver Atomkerne. Ich zeige Ihnen im folgenden Bild (Fig. 5) eine Darstellung des Periodischen Systems, die Herr Delbrück in unserem Institut zusammengestellt hat und die alle bisher beobachteten Atomarten, stabile und instabile, enthält. Das vorgeführte Bild umfasst die Atomarten bis zum Calcium. In dieser Darstellung ist als Abszisse die Ordnungszahl der Elemente, als Ordinate die Grösse $n_2 - n_1$, d. h. der Überschuss der Neutronen über die Protonen in jedem Atomkern eingetragen. Die vollen Kreise bezeichnen die stabilen Atomarten, die Kreisringe die radioaktiven, die Quadrate die noch nicht mit absoluter Sicherheit festgestellten Atomarten. Die Pfeile geben die Art der Prozesse an, durch die die Atomarten nach den bisherigen Experimenten ineinander übergeführt werden können. Es ist dies sozusagen der Anfang einer Chemie der Atomkerne. Dabei ist es vielleicht interessant, folgende Tatsachen anzuführen. Ein und derselbe Atomkern kann durch verschiedene Prozesse gebildet werden, z. B. kennen wir heute drei Reaktionen, die zu dem radioaktiven Al^{28} führen:

$$1)\ Mg_{12}^{25} + \alpha_2^4 \rightarrow Al_{13}^{28} + H_1^1;$$
$$2)\ Si_{14}^{28} + n_0^1 \rightarrow Al_{13}^{28} + H_1^1;$$
$$3)\ P_{15}^{31} + n_0^1 \rightarrow Al_{13}^{28} + \alpha_2^4.$$

In allen drei Fällen konnte gezeigt werden, dass der entstehende Kern mit der gleichen Halbwertszeit unter Aussendung positiver Elektronen in Si_{14}^{28} übergeht.

Umgekehrt, kann ein und derselbe Ausgangskern durch verschiedene Reaktionen in ganz verschiedene Kerne übergeführt werden, z. B.

$$Al_{13}^{27} + \alpha_2^4 \rightarrow Si_{14}^{30} + H_1^1; \quad \text{oder} \rightarrow P_{15}^{30} + n_0^1;$$
$$Al_{13}^{27} + n_0^1 \rightarrow Na_{11}^{24} + \alpha_2^4; \quad \text{oder} \rightarrow Mg^{27} + H_1^1.$$

Das macht es sehr wahrscheinlich, dass unsere stabilen Atomarten auch auf sehr mannigfachen Wegen entstanden sind, ähnlich wie man ein und dieselbe chemische Verbindung auf sehr verschiedenen Wegen herstellen kann.

Die Variation der Grösse $n_2 - n_1$ in Fig. 5, der Überschuss der Neutronen über die Protonen, gibt bei konstanter Ordnungszahl (Abszisse), also bei konstantem n_1, den Atomgewichtsbereich an, über den sich die Isotopen eines bestimmten Elements erstrecken. Ganz allgemein ist diese Differenz ein Mass dafür, inwieweit das Atomgewicht parallel der Ordnungszahl ansteigt. Für $n_1 = n_2$, d. h. für Atomkerne, die ebensoviele Neutronen wie Protonen enthalten, ist das Atomgewicht immer doppelt so gross wie die Ordnungszahl, z. B. O_8^{16}. Atomkerne dieser Art gibt es bekanntlich nur bis zum Ca_{20}^{40}; jenseits von Ca^{40} steigt das Atomgewicht a u s n a h m s l o s schneller als die Ordnungszahl; n_2 ist stets grösser als n_1, die Atomkerne haben immer mehr Neutronen als Protonen und der Gehalt an Neutronen steigt auch mit wachsender Ordnungszahl schneller an als der Gehalt an Protonen. Bei schweren Atomen, die aus vielen Elementarteilchen aufgebaut sind, ist offenbar zur Stabilisierung des Kernes ein grösserer Überschuss der Neutronen über die Protonen nötig. Das Vorhandensein isotoper Atome zeigt aber, dass bei gegebener Protonenzahl mehrere stabile Konfigurationen mit wechselnder Neutronenzahl möglich sind, ähnlich wie in der gewöhnlichen Chemie etwa Verbindungen vom Typus $FeCl_2$ und $FeCl_3$.

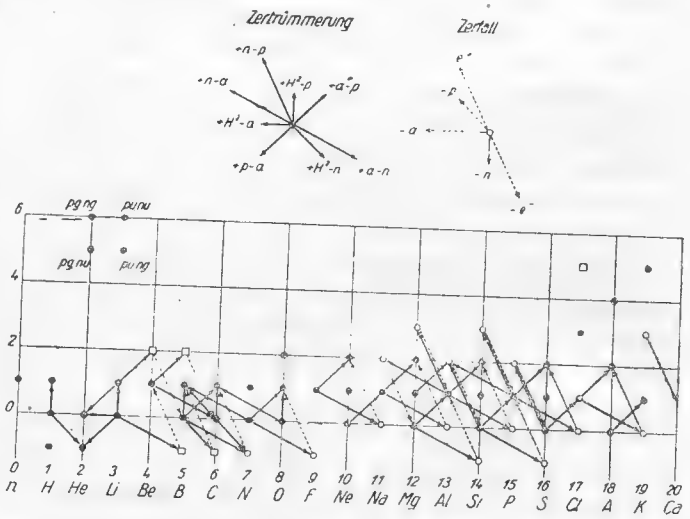


Fig. 5.

Ich habe hier als Elementarteilchen der Kerne stets nur Protonen und Neutronen angeführt, obwohl wir ja Umwandlungsprozesse kennen, bei denen ein Atomkern unter Aussendung von positiven oder negativen Elektronen in einen neuen Kern übergeht. Es wird heute allgemein angenommen, dass Elektronen innerhalb der Kerne n i c h t existieren können. Es gibt sehr gewichtige experimentelle und theoretische Gründe hierfür, auf die ich hier aber nicht eingehen kann. Das Auftreten eines Elektrons (positives oder negatives) bei einem Kernprozess ist folgendermassen zu deuten. Ein Proton kann innerhalb eines angeregten Kerns in ein Neutron übergehen, dann verliert der Kern eine positive Ladung, was sich durch das Auftreten eines positiven Elektrons a u s s e r h a l b des Kerns bemerkbar macht. Umgekehrt

kann ein Neutron im angeregten Kern in ein Proton übergehen, der Kern gewinnt eine positive Ladung, es tritt ein negatives Elektron a u s s e r h a l b des Kerns auf.

Also ein Übergang $H_1^1 \rightleftarrows n_0^1$ innerhalb der Atomkerne wird durch das Auftreten positiver oder negativer Elektronen manifest. Eine anschauliche Vorstellung über die Einzelheiten dieses Vorgangs sich zu bilden, ist kaum möglich. Man kann nur folgendes sagen: wenn in einem angeregten Kern ein solcher Uebergang von Neutron zu Proton oder umgekehrt stattfindet, so entsteht dabei ein stabilerer Zustand, derart, dass die Energie des neuen Kerns gegenüber der des Ausgangskerns mindestens um diejenige Energie kleiner ist, die der Masse des sozusagen erst erzeugten Elektrons und seiner kinetischen Energie entspricht. Schliesst man sich dieser Auffassung an, so verliert die Frage ihren Sinn, welches von den beiden Teilchen, Proton oder Neutron, den letzten Elementarbaustein darstelle und welches als zusammengesetztes Gebilde aus Elementarbaustein und Elektron zu betrachten sei. Sie stehen gleichberechtigt nebeneinander und können bei Energiezufuhr ineinander übergehen, wobei, wie schon erwähnt, ein Elektron erschaffen wird. Sollen aber beide Teilchen stabile Gebilde darstellen, so dass spontan o h n e Energiezufuhr kein Übergang Proton → Neutron oder umgekehrt eintreten soll, so müssen sich ihre Massen um einen geringeren Betrag von einander unterscheiden als der Masse eines Elektrons entspricht. Denn wegen der Äquivalenz von Masse und Energie würde ja sonst das Teilchen mit grösserer Masse spontan in das mit kleinerer Masse unter gleichzeitiger Erzeugung eines (+ oder —) Elektrons übergehen. Die Masse des Protons ist gut bekannt und Sie sehen, dass es von fundamentaler Bedeutung ist, auch die Masse des Neutrons genau zu kennen.

Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, eine möglichst gute Bestimmung der Neutronenmasse zu ermöglichen. Der derzeit einzig gangbare Weg ist die Bestimmung der genauen Energietönung bei einem Kernumwandlungsprozess. Betrachten wir z. B. den von Chadwick zur Messung der Neutronenmasse herangezogenen Prozess bei der Umwandlung des Bors durch α-Strahlen, wobei jetzt auch alle sich dabei umsetzenden Energien zu berücksichtigen sind. Die Massen der in der Reaktion auftretenden Teilchen sind dabei auch als aequivalente Energiegrössen anzusehen. Danach gilt für diesen Prozess folgende Gleichung:

$$B_5^{11} + \alpha_2^4 + E_\alpha = N_7^{14} + n_0^1 + E_n + E_N .$$

Die Massen von B_5^{11}, N_7^{14} und He_2^4 ($= \alpha$) sind aus den Astonschen Messungen gut bekannt, ebenso die kinetische Energie E_α der zur Zertrümmerung des B verwendeten α-Teilchen. Die kinetische Energie des Neutrons E_n hat Chadwick auf etwas indirektem Wege bestimmt, desgleichen die kinetische Energie E_N des neu entstandenen Stickstoffkerns. Sie sehen, dass dann die angeführte Gleichung gestattet die Masse des Neutrons n_0^1 zu berechnen. Chadwick hat auf diese Weise für die Neutronenmasse den Wert 1.0068

erhalten, also eine Masse, die kleiner ist als die des Protons und zwar um einen Betrag, der geringer ist, als die Masse des Elektrons. Denn die Differenz Proton — Neutron beträgt danach 0.0004 Masseneinheiten und die Masse des Elektrons ist 0.00055 im selben Masssystem. Also ist bei dieser Neutronenmasse ein spontaner Übergang $H_1^1 \rightarrow n_0^1$ nicht möglich und sowohl Proton als Neutron sind stabile Gebilde. Zu einer wesentlich andern Neutronenmasse sind Curie und Joliot unter Heranziehung der von ihnen entdeckten künstlichen radioaktiven Prozesse gelangt. Sie schliessen aus der Energiebilanz bei diesen Prozessen auf eine Neutronenmasse von 1.010, also eine Masse, die grösser ist als die Protonenmasse und zwar so, dass die Differenz der beiden Massen hier grösser als die Elektronenmasse wäre, so dass für diese Neutronenmasse das Neutron spontan in ein Proton übergehen können müsste.

Es ist nicht einfach zu einer absolut sicheren Entscheidung zu kommen, ob der Chadwicksche oder der Curie-Joliotsche Wert der wahrscheinlichere ist. In beiden Messungen sind eine grössere Reihe von Massgrössen zu bestimmen und die derzeit erzielbare Messunggenauigkeit ist nicht sehr gross. Gegen den Chadwickschen Wert ist eingewendet worden, dass der von ihm zugrundegelegte Zertrümmerungsprozess des B^{11} vielleicht in Wirklichkeit dem B^{10} angehöre, womit diese Bestimmung hinfällig würde. Andererseits sprechen Messungen, die von Philipp und mir über die maximale kinetische Energie der Be-Neutronen ausgeführt worden sind, gegen eine so grosse Neutronenmasse, wie sie Curie und Joliot gefunden haben, während sie mit dem Chadwickschen Wert gut vereinbar sind. Man wird wohl als ausschlaggebend betrachten müssen, dass nach den angegebenen Stabilitätsbedingungen zu erwarten ist, dass die Massendifferenz Neutron — Proton kleiner ist als die Elektronenmasse und damit der Curie-Joliotsche Wert unwahrscheinlich erscheint.

Zum Schluss möchte ich noch ein paar Worte sagen über das allgemeine Aufbauprinzip der schweren Kerne aus Protonen und Neutronen. Heisenberg hat gezeigt, dass man unter verhältnismässig einfachen Annahmen ein Aufbaugesetz erhalten kann, das einige charakteristische Tatsachen im Verhalten der Atomkerne gut wiedergibt. Heisenberg geht von der Vorstellung aus, dass die anziehenden Kräfte, die in kleinem Abstand wirken, zwischen Proton und Neutron grösser sind als zwischen Neutron — Neutron oder Proton — Proton, so dass für den Kernaufbau vor allem die Wechselwirkung Proton — Neutron massgebend ist. Die Art dieser Wechselwirkung ist eben durch die oben dargelegte Übergangsmöglichkeit von Neutron zu Proton oder umgekehrt bestimmt. Unter diesen Bedingungen ergibt sich sofort, dass der stabilste Aufbau (maximale Bindungsenergie) erreicht wird, wenn die Anzahl von Protonen und Neutronen einander gleich ist, Verhältnisse, wie wir sie tatsächlich bis zum Ca^{40} beobachten. Bei schweren Kernen, wo die Coulombsche Abstossung zwischen den Protonen grösser wird, ist zur Stabilisierung ein Überschuss von Neutronen über die Protonen

nötig, wieder in Übereinstimmung mit dem schon angeführten schnelleren Anwachsen des Atomgewichtes mit steigender Ordnungszahl bei höheren Elementen.

Heisenberg konnte auch die Gesamtenergie, die zum Aufbau der verschiedenen Atomkerne nötig ist, berechnen und daraus eine Kurve der Massendefekte konstruieren, die mit den experimentellen Werten der Massendefekte sehr gut vereinbar ist. Aus diesen Berechnungen lassen sich ferner die Gebiete angeben, innerhalb der die gegen α- und β-Zerfall stabilen Kerne liegen, bezw. in welchem Gebiet α- und in welchem Gebiet β-Zerfall zu erwarten ist. Das nachstehende Bild, Fig. 6, das einer Arbeit von Gamov entnommen ist, zeigt diese Stabilitäts- bzw. Instabilitätsgebiete. Die Resultate stimmen qualitativ gut mit den Beobachtungen überein, zeigen aber quantitativ gewisse systematische Abweichungen, die Gamov als Hinweis gedeutet hat, dass vielleicht ausser den gewöhnlichen positiv geladenen Protonen innerhalb des Kerns auch negative Protonen auftreten. Ich möchte aber über diese vielleicht doch etwas spekulative Möglichkeit nichts näheres sagen.

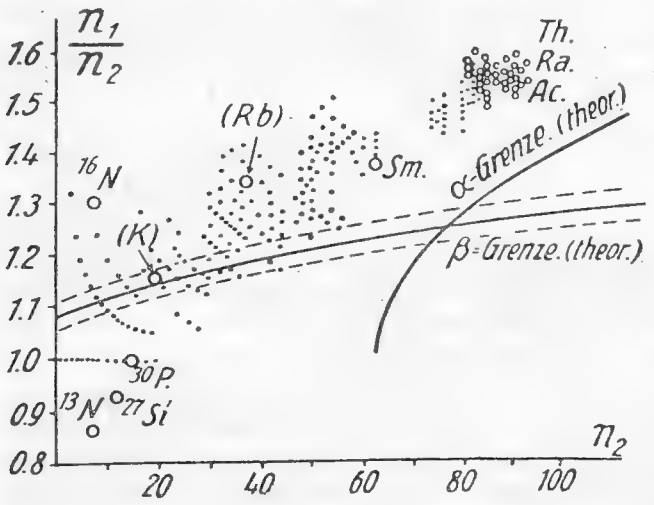


Fig. 6.

Durch die Entdeckung des Neutrons hat das Periodische System eine Ergänzung im Gebiet der kleinen Ordnungszahlen erhalten, denn das Neutron ist ja das Element mit der Ordnungszahl Null. Im Gebiet der höchsten Ordnungszahlen sind alle Atomkerne instabil, also spontan radioaktiv und zwar ohne Ausnahme von $Z=84$ bis $Z=92$. Daher ist zu erwarten, dass Atome mit noch höherer Kernladung als die des Urans, wenn sie überhaupt existenzfähig sind, instabil sein werden. Fermi und seine Mitarbeiter haben in den letzten Monaten über Versuche berichtet, bei denen bei Beschiessung von Uran mit Neutronen radioaktive Atome von der Ordnungszahl 93 oder 94 beobachtet worden sind. Es ist durchaus möglich, dass das Periodische System auch in diesem Gebiet noch eine gewisse Erweiterung erfahren wird. Aber Mendeleevs Scharfblick hatte den Rahmen des Systems soweit gespannt, dass er neuen Entdeckungen vollen Spielraum lässt und durch solche nur gefestigt, aber nicht gesprengt werden kann.

September 1934.

Лиза Мейтнер
Берлин-Даалем

АТОМНОЕ ЯДРО И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Основой для громадного достижения, выразившегося в установлении Менделеевым и Л. Мейером естественной системы элементов, послужил взгляд, что атомный вес является той постоянной атома, которая позволяет дать систематическую классификацию элементов. Современная атомная теория, наоборот, привела к такому толкованию периодической системы, при котором атомный вес на первый взгляд вообще не выявляется. Место какого-либо элемента в этой системе, а с ним и химические его свойства, вполне определяются положительным зарядом атомного ядра или равным ему числом отрицательных электронов, расположенных в наружной электронной оболочке. Масса и строение атомного ядра при этом не играют роли, и мы теперь знаем, что существуют элементы, или, вернее, виды атомов, которые при одинаковом числе и расположении наружных электронов имеют весьма различный атомный вес — так называемые изотопные виды атомов. У олова, например, атомные веса имеют значение от 112 до 124. С другой стороны, существуют элементы, которые при совершенно различных химических свойствах имеют один и тот же атомный вес и называются поэтому изобарами. Назовем, в качестве примера, атомный вес 124, который мы находим у олова, теллура и ксенона. Таким образом, атомный вес не определяет однозначно природу химического элемента и не представляет собою его характерной константы, но является характерной постоянной атомного ядра. Если Менделеев, несмотря на это, смог на основании атомного веса известных в то время элементов (около 70) почти безошибочно расположить их в периодическую систему и правильно предсказать новые, не открытые еще, элементы, то этим, на ряду с его гениальной мыслью, мы обязаны еще тому счастливому обстоятельству, что атомный вес в первом приближении возрастает пропорционально положительному заряду ядра, т. е. пропорционально порядковому числу элемента в периодической системе.

Для определения химического элемента достаточно одной единственной постоянной; таковой является число электронов, расположенных вокруг атомного ядра, ибо все химические процессы протекают внутри этих электронов, а масса и строение атомного ядра в этих процессах совершенно не принимают участия. Для характеристики атомного ядра,

наоборот, необходимы две постоянные: вес и положительный заряд ядра. Атомный вес 124, как уже упомянуто, может принадлежать олову, теллуру или ксенону; но если, например, заряд ядра найден равным 54, то данное атомное ядро однозначно определяется как ядро атома ксенона 124. То обстоятельство, что для такого заключения необходимы д в е постоянные, можно рассматривать как указание, что атомные ядра построены из двоякого рода элементарных частичек, иначе существование изотопных видов атомов было бы невозможным. По современному воззрению, которое опирается на многочисленные опыты, такими первоначальными частичками являются протоны и нейтроны. Число протонов (n_1), находящееся в атомном ядре́, определяет положительный заряд его (Z), а вместе с тем и число наружных электронов, следовательно и его химический характер; если ядро, кроме того, содержит еще n_2 нейтронов, то атомный вес его (A) равен сумме $n_1 + n_2$. Таким образом порядковое число Z указывает число протонов, имеющихся в атомном ядре; разность $A - Z$ между атомным весом и зарядом ядра указывает число имеющихся нейтронов. Так, например, неоднократно упоминавшееся атомное ядро ксенона с атомным весом 124 и зарядом ядра 54 состоит из 54 протонов и $124 - 54 = 70$ нейтронов. По этому воззрению, в ядре нет ни положительных, ни отрицательных электронов. Между тем, точное знание атомного веса позволяет не только указать, из скольких элементарных частичек слагается каждое атомное ядро, но также и судить о расходе энергии, связанном с построением атомного ядра. Дело в том, что масса атомного ядра всегда менее суммы отдельных масс протонов и нейтронов, содержащихся в ядре. Масса не является постоянной величиною, но, как и всякая энергия, может переходить в другие формы энергии. Построение с т о й к о г о атомного ядра из его составных частей — экзотермический процесс, и тепловой эффект этого процесса дается убылью массы, т. е. разницею между атомным весом данного атомного ядра и суммой атомных весов соединенных в нем протонов и нейтронов.

Тем обстоятельством, что округленный атомный вес дает правильное указание числа имеющихся протонов и нейтронов, мы обязаны, так сказать, счастливому чутью химиков, и, прежде всего, Берцелиуса, предложившего относить величины атомных весов к кислороду, что и привело к принятию $O = 16$. Если атомные веса были бы отнесены к водороду $H = 1$, то вследствие убыли массы Bi, например, имел бы вместо 209.00 атомный вес 207.3.

Многими опытами доказано, что протоны и нейтроны являются составными частями атомного ядра. Мы можем разными путями „выбивать“ из тяжелых ядер протоны и нейтроны, причем одновременно первоначальное атомное ядро переходит в новое ядро. Раньше всего стало известным открытое Рётерфордом и его учениками выделение п р о т о н о в при бомбардировке α-лучами, например, азота:

$$N_7^{14} + \alpha_2^4 \rightarrow O_8^{17} + H_1^1 . \qquad (1)$$

Процесс протекает так, что α-частичка остается в ядре и выбрасывается один протон. Здесь, следовательно, имеет место созидательный процесс, ибо возникающее атомное ядро тяжелее, т. е. содержит больше элементарных частичек, чем исходное ядро.

В качестве второго примера здесь можно привести алюминий, который путем обстрела α-лучами может быть превращен в Si^{30}:

$$Al_{13}^{27} + \alpha_2^4 = Si_{14}^{30} + H_1^1 . \qquad (2)$$

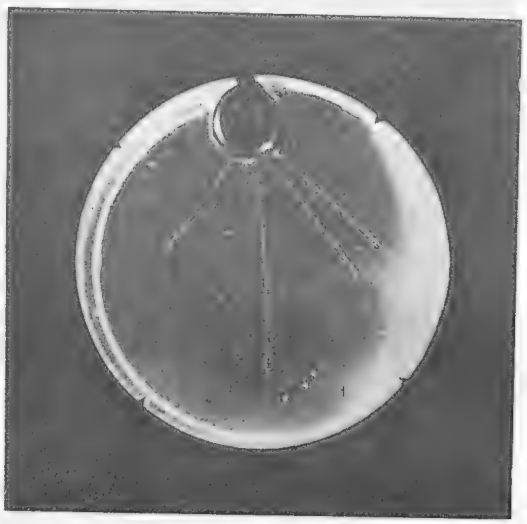


Рис. 1.

Это искусственное превращение представлено на сделанном у нас вильсоновском снимке (рис. 1), на котором протоны, выброшенные из алюминия полониевыми α-лучами, заметны благодаря их туманным следам. Полоний находится в цилиндре, введенном в Вильсоновскую камеру; передняя половина этого цилиндра сделана из алюминиевого листа такой толщины, что α-лучи и естественные H-лучи не могут через нее проникать. Поэтому все выходящие из алюминия следы должны принадлежать протонам, выбиваемым из ядер атомов его. Существование нейтронов было подмечено Чэдвиком сначала у Li, B и Bi в развитие опытов И. Кюри и Жолио, которые, в свою очередь, опирались на наблюдения Боте-Беккера.

Процесс протекает совершенно аналогично ранее указанным:

$$Be_4^9 + \alpha_2^4 \rightarrow C_6^{12} + n_0^1 , \qquad (3)$$

α-частичка улавливается, один нейтрон отщепляется. Итак, повидимому, нет сомнений, что протоны и нейтроны представляют собою основные структурные элементы атомных ядер. Но на ряду с этим выступают, как бы в роли вторичных единиц, еще ядра гелия или α-частички, и вероятно также ядра атома тяжелого водорода H_1^2. Что α-частички являются составными частями более тяжелых атомных ядер, — это давно известно по радиоактивным процессам. В настоящее время имеется также много наблюдений над искусственными процессами превращения с отщеплением α-частичек от тяжелых атомных ядер, при обстреле их как нейтронами, так и протонами.

В качестве примера нейтронного разрушения укажем здесь процесс:

$$O_8^{16} + n_0^1 \rightarrow C_6^{13} + \alpha_2^4, \qquad (4)$$

который показывает вильсоновский снимок, также сделанный в нашем институте (рис. 2). Здесь нейтроны Be пробегали через кислород, и один из этих нейтронов по уравнению (4) вызвал разрушение одного кислородного ядра. На снимке виден длинный туманный след выброшенной α-частички и короткий путь вновь возникшего ядра C_6^{13}.

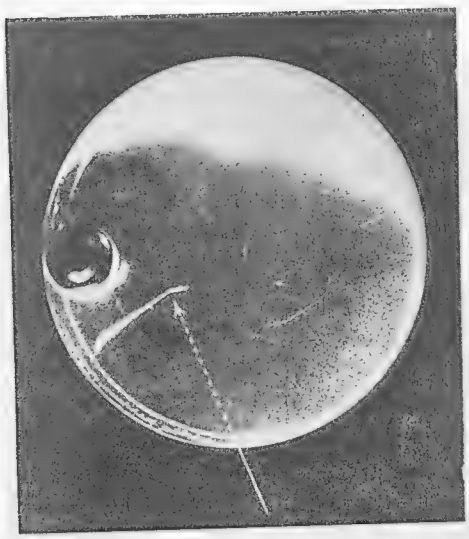


Рис. 2.

При разрушении ядер посредством протонов (Кокрофт и Уолтон) до настоящего времени с достоверностью отмечены лишь следующие процессы, при которых должно было бы возникнуть ядро, состоящее т о л ь к о из α-частичек, которое однако, по энергетическим причинам, не было бы устойчивым и поэтому распадается на составляющие его α-частички. Примерами этого будут процессы:

$$\begin{aligned} Li_3^7 + H_1^1 &\rightarrow 2\alpha; \\ B_5^{11} + H_1^1 &\rightarrow 3\alpha. \end{aligned} \qquad (5)$$

Одновременное появление двух α-лучей при разрушении Li и трех α-лучей при указанном процессе с бором становится вероятным по вильсоновским снимкам Ф. Кирхнера и фон Ди и Уолтона, как можно видеть из нижеследующих фотографий (рис. 3 и 4). То обстоятельство, что посредством протонов можно разрушить именно те элементы, которые могут посредством H_1^1 создать новую α-частичку и поэтому становятся целыми кратными α-частичек, — становится понятным, если учесть, что α-частичка является образовавшейся с очень большой убылью массы и что возникновение ее связано с очень высоким экзотермическим эффектом. Гамов особо подчеркнул это обстоятельство для объяснения факта, что элементы с четным порядковым числом и четным атомным весом встречаются гораздо чаще, чем элементы с нечетными числами нейтронов и протонов. Разрушение посредством дейтонов $\left(H_1^2\right)$ исследовалось главным образом американскими учеными, а в новейшее время и Рётерфордом и его учениками.

[1] Lawrence, Lauritsen, Crane, Tuve, Hafstad, Livingstone, Henderson.

В качестве примеров приведем такие процессы:

$$B_5^{11} + H_1^2 = C_6^{12} + n_0^1; \quad Li_3^6 + H_1^2 = Li_3^7 + H_1^1, \tag{6}$$

наряду с процессом $Li_3^6 + H_1^2 = 2a$.

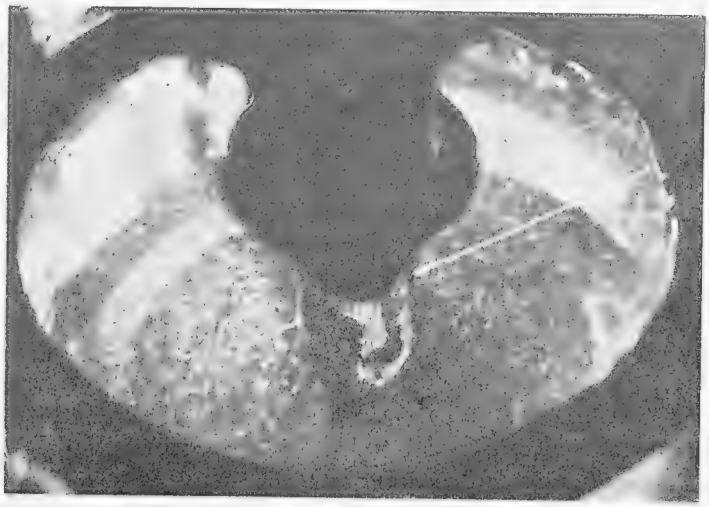


Рис. 3.

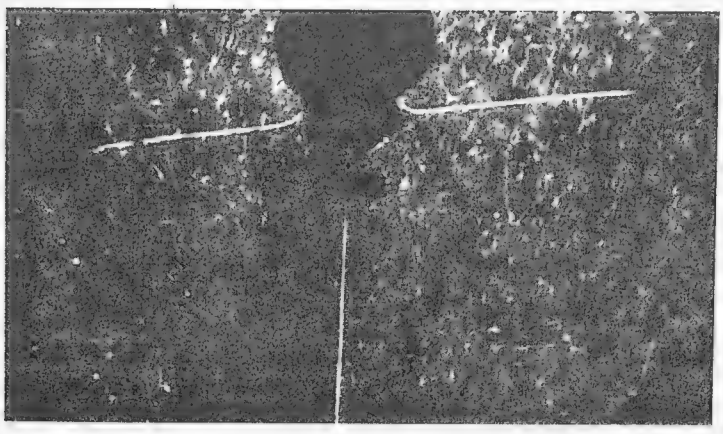


Рис. 4.

При всех рассмотренных здесь искусственных процессах превращения вновь возникающие атомные ядра устойчивы и сплошь относятся к атомным разновидностям, уже известным по найденным изотопам. Схематически их можно представить в виде реакций обмена:

$$1)\ a \rightleftarrows n_0^1; \quad 2)\ a \rightleftarrows H_1^1; \quad 3)\ H_1^2 \rightarrow a; \quad 4)\ H_1^2 \rightarrow H_1^1; \quad 5)\ H_1^2 \rightarrow n_0^1. \tag{7}$$

Обмен $H_1^1 \rightarrow a$ до сих пор, однако, известен только в выше указанной форме распадения на все составные части, для реакций 3, 4 и 5 обратные процессы до сих пор вообще не наблюдались. Точно также при такого рода превращениях пока неизвестно процессов формы $n \rightleftarrows H_1^1$. На основании энергетических соображений можно сказать кое-что об относительной вероятности приведенных реакций обмена. Захват протона всегда является сильно экзотермическим процессом, ибо масса свободного протона равна 1.0072, тогда как масса протона в ядре не более 1.000. Это легко понять, если сравнить массы ядер, отличающихся по своему строению на один протон; так, атомный вес C_6^{12} 12.0036; атомный вес B_5^{11} 11.011; следовательно, разность веса обоих ядер составляет 0.9926, т. е. H_1^1, присоединившийся к B^{11} и давший C^{12}, имеет в ядре массу, меньшую в круглых числах на 0.015 кислородной единицы и, значит, согласно эквивалентности энергии и массы, имеет энергию, на 14×10^6 вольт меньшую, чем в свободном состоянии. Эта энергия освобождается при превращении ядра в результате захвата одного протона; она очень значительна. Этим обусловлено также и то, что протоны уже с очень незначительной кинетической энергией, как напр. 20 000 вольт, могут вызвать превращения, ибо мы располагаем очень значительным запасом энергии в убыли массы протона.

Совершенно такие же отношения мы имеем и у нейтрона. Если сравнить два соседних изотопа, отличающихся по своему строению на один нейтрон, то разность атомных весов всегда равна не единице, но меньше. Наоборот, масса свободного нейтрона, о которой речь еще будет ниже, несомненно существенно не отличается от таковой свободного протона.

Иначе обстоит дело у a-частичек; a-частичка в свободном состоянии, с ее сравнительно незначительной массою в 4.0017, имеет очень большую убыль массы, которая соответствует, примерно, 30 000 000 вольт. Она, следовательно, представляет собою очень устойчивое образование. Напротив, в качестве составной части тяжелых ядер она сравнительно слабо связана. Если мы сравним два ядра, которые отличаются на одну a-частичку, как например O^{16} и Ne^{20}, то разность атомных весов определится как 4.0004, а разница в содержании энергии сравнительно со свободной a-частичкою не составит даже 1 500 000 вольт. Поэтому a-частички для разрушения ядер атомов должны приобрести гораздо бо́льшую энергию, чем протоны: по крайней мере 2.5×10^6 вольт по сравнению с 20 000 вольт у протонов.

Из этого следует, что процессы обмена $H_1^1 \rightleftarrows a$ будут протекать легче, чем процессы $H_1^1 \rightleftarrows n$. Последние можно ожидать лишь для очень большой кинетической энергии H_1^1 или нейтронов; они действительно наблюдались для нейтронов, обладающих большой энергией, хотя и не в рассматриваемых здесь процессах превращения с прямым образованием стойких атомных ядер.

На ряду с этими процессами искусственного превращения, при которых возникают всегда уже известные стойкие атомные ядра, Кюри и Жо-

лио в этом году открыли искусственные радиоактивные процессы, при которых сначала образуется нестойкая разновидность атомов, которая лишь в результате последующего радиоактивного распада с излучением положительных электронов ведет к стойкому конечному продукту, напр.:

$$\begin{array}{l} Al_{13}^{27} + \alpha_2^4 = P_{15}^{30} + n_0^1 \\ \qquad\qquad\quad \searrow Si_{14}^{30} + e^+ \end{array} \qquad (8)$$

Атомное ядро P_{15}^{30} распадается точно так же, как обыкновенные радиоактивные элементы, по известному закону, в Si_{14}^{30}. Время половинного распада в этом случае составляет 3 минуты 15 секунд.

Что нейтроны также могут дать начало радиоактивным атомным ядрам, было доказано уже Ферми и его сотрудниками. Так как нейтрон не окружен каким-либо полем Кулона, то он особенно легко проникает и в тяжелые атомные ядра; итальянским исследователям, действительно, удалось перевести все элементы посредством нейтронов в радиоактивные разновидности атомов, за исключением легких элементов H, Li, C, N, O и тяжелых элементов Os, Ru, Tl, Pb, Bi.

Сущность процесса показывают следующие примеры:

$$\begin{array}{l} Al_{13}^{27} + n_0^1 = Na_{11}^{24} + \alpha_2^4 \\ \qquad\qquad\quad \searrow Mg_{12}^{24} + e^- \end{array} \qquad (9)$$

а затем

$$\begin{array}{l} Al_{13}^{27} + n_0^1 = Mg_{12}^{27} + H_1^1 \\ \qquad\qquad\quad \searrow Al_{13}^{27} + e^- \end{array}$$

Соответственно двум различным видам превращений наблюдались и два времени половинного распада, которые Ферми определяет для первого процесса примерно в 1 день, а для второго — в 12 минут. Наши наблюдения, в достаточном соответствии с этим, дали для первого процесса 12—15 часов, для второго 10 ± 1 минут.

Здесь особенно интересным представляется второй процесс, который снова ведет к начальному атомному ядру. Превращения такого ядра установлены итальянскими исследователями у целого ряда элементов, например, у P, S, Fe, Cr и других. Возникающие при этом радиоактивные атомные ядра, повидимому, все переходят, с выделением β-лучей, в стойкие атомные ядра. Сходные процессы были наблюдаемы американскими исследователями при обстреле дейтонами, напр.

$$\begin{array}{l} C_6^{12} + H_1^2 = N_7^{13} + n_0^1 \\ \qquad\qquad\quad \searrow C_6^{13} + e^+ \end{array} \qquad (10)$$

Этот процесс показывает, каким путем из одной разновидности атома может образоваться более тяжелый изотоп.

Все до сих пор наблюдавшиеся искусственные радиоактивные процессы, следовательно, протекают или с отдачею положительных электронов, или с отделением отрицательных электронов. Искусственно вызванные радиоактивные виды атомов, которые при распаде выделяют тяжелые частички, как то: протоны, нейтроны или α-частички, пока еще не обнаружены. Эти новые радиоактивные атомные ядра, как N_7^{13}, P_{15}^{30}, Na_{11}^{24}, Cl_{17}^{34}, понятно, не находятся среди разновидностей атомов, обнаруженных при обычном изучении изотопов. К известным до настоящего времени, приблизительно, 200 стойким разновидностям атомов 92 элементов периодической системы теперь, следовательно, добавляется еще ряд радиоактивных атомных ядер. На рис. 5 дана схема периодической системы, составленная в нашем институте доктором Дельбрюком, которая содержит все до сих пор наблюдавшиеся разновидности атомов, стойких и нестойких; она содержит разновидности атомов лишь до кальция. В этой схеме по абсциссам отложены порядковые числа элементов, а по ординатам — величины $n_2 - n_1$, т. е. избыток нейтронов по сравнению с протонами каждого атомного ядра. Зачерненные кружки обозначают стойкие разновидности атомов, простые кружки — радиоактивные разновидности, а квадратики — разновидности атомов, не установленные еще с абсолютной достоверностью. Стрелки указывают ход процесса, путем которого разновидности атомов, соответственно сделанным до сих пор опытам, могут быть переведены одна в другую. Это, так сказать, начало химии атомных ядер. При этом, быть может, представляют интерес следующие факты. Одно и то же атомное ядро может образоваться в результате разных процессов; так, например, в настоящее время известны три реакции, которые ведут к радиоактивному Al^{28}:

1) $Mg_{12}^{25} + \alpha_2^4 \rightarrow Al_{13}^{28} + H_1^1$;
2) $Si_{14}^{28} + n_0^1 \rightarrow Al_{13}^{28} + H_1^1$;
3) $P_{15}^{31} + n_0^1 \rightarrow Al_{13}^{28} + \alpha_2^4$.

Во всех трех случаях можно было показать, что возникающее ядро с одинаковым временем половинного распада переходит, испуская положительные электроны, в Si_{14}^{28}.

С другой стороны, одно и то же исходное ядро путем разных реакций может быть переведено в совершенно различные ядра, например:

$$Al_{13}^{27} + \alpha_2^4 \rightarrow Si_{14}^{30} + H_1^1, \text{ или } \rightarrow P_{15}^{30} + n_0^1;$$
$$Al_{13}^{27} + n_0^1 \rightarrow Na_{11}^{24} + \alpha_2^4, \text{ или } \rightarrow Mg_{12}^{27} + H_1^1.$$

Отсюда очень вероятно, что наши стойкие разновидности атомов также возникли весьма различными путями, подобно тому как одно и то же химическое соединение можно изготовить весьма различными способами.

Изменения величины $n_2 - n_1$ на рис. 5, т. е. избыток нейтронов над протонами, при постоянном порядковом числе (абсциссы), т. е. при постоянном n_1, указывает пределы атомных весов, которые могут иметь изотопы данного элемента. Как общее правило, эта разность является показателем того, на сколько рост атомного веса и порядкового числа идут параллельно друг другу. При $n_1 = n_2$, т. е. для атомных ядер, содержащих столько же нейтронов, сколько протонов, атомный вес всегда вдвое больше порядкового числа, напр. O_8^{16}. Атомные ядра такого рода, как известно, существуют лишь до Ca_{20}^{40}; выше Ca_{20}^{40} атомный вес элементов без исключения возрастает быстрее порядкового числа. Всегда n_2 больше, нежели n_1, атомные ядра всюду имеют больше нейтронов, чем протонов, и содержание нейтронов с возрастанием порядкового числа также увеличивается быстрее, чем содержание протонов. В тяжелых атомах, построенных из многих первоначальных частичек, для стабилизации ядра повидимому необходим большой избыток нейтронов в сравнении с протонами. Однако существование изотопных атомов показывает, что при данном числе протонов возможно несколько стойких конфигураций с разным числом нейтронов, подобно тому, как, например, в обычной химии существуют соединения типа $FeCl_2$ и $FeCl_3$.

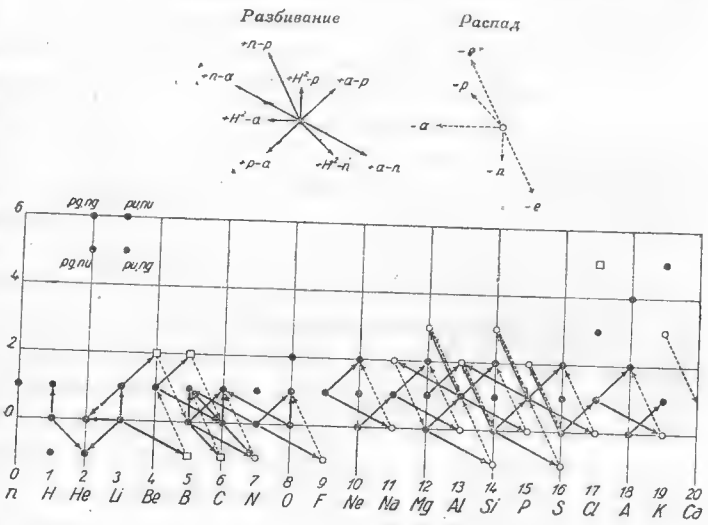


Рис. 5.

В качестве первоначальных частичек ядер я здесь приводила пока только протоны и нейтроны, хотя нам известны превращения, при которых атомное ядро переходит, с излучением положительных или отрицательных электронов, в новое ядро. В настоящее время, по общепринятому взгляду, электроны не могут существовать внутри ядер. За это говорят весьма веские экспериментальные и теоретические основания, которых я здесь не могу касаться. Появление электрона (положительного или отрицательного) при подобном процессе надо объяснить следующим образом. Протон внутри возбужденного ядра может перейти в нейтрон; тогда ядро теряет один положительный заряд, что заметно по появлению положительного электрона вне ядра. Обратно нейтрон в возбужденном ядре может перейти

в протон; тогда ядро получает один положительный заряд, и появляется отрицательный электрон вне ядра.

Итак, переход $H_1^1 \rightleftarrows n$ в атомных ядрах обнаруживается положительными или отрицательными электронами. Едва ли возможно создать себе наглядное представление о подробностях этого явления. Можно сказать лишь следующее: если в возбуждаемом ядре происходит такой переход от нейтрона к протону, то при этом возникает более устойчивое состояние, причем энергия нового ядра в сравнении с таковою исходного ядра меньше, не менее как на то количество, которое соответствует массе только что „созданного" электрона и его кинетической энергии. Если встать на эту точку зрения, то вопрос о том, которая из частичек — протон или нейтрон — представляет собою последнюю первоначальную частичку, и которая должна рассматриваться сложной, образовавшеюся из первоначальной частички и электрона,— теряет свой смысл. Протон и нейтрон существуют „равноправно" на ряду друг с другом и при притоке энергии могут переходить друг в друга, причем, как уже было упомянуто, производится электрон. Для того же, чтобы обе частички представляли собою устойчивые образования, так чтобы без притока внешней энергии не мог произойти самопроизвольный переход протона в нейтрон, или наоборот, массы их должны отличаться друг от друга на меньшую величину, чем та, которая соответствует массе одного электрона. Иначе, вследствие эквивалентности массы и энергии, частичка с большей массою переходила бы самопроизвольно в частичку с меньшей массою, с одновременным образованием (+ или —) электрона. Масса протона нам хорошо известна, и мы видим, что точное значение массы нейтрона имеет фундаментальное значение.

Были сделаны разные опыты с целью найти возможно точный способ определения массы нейтрона. Единственно приемлемый в настоящее время путь, — это определение точного энергетического эффекта при процессе превращения ядра. Рассмотрим, в качестве примера, примененный Чэдвиком для измерения массы нейтрона процесс превращения бора посредством α-лучей, причем теперь необходимо принять во внимание также все виды превращающихся энергий. Массы частичек, появляющихся при реакциях, при этом также следует рассматривать как эквивалентные количества энергии. Следовательно, для данного процесса устанавливается такое уравнение:

$$B_5^{11} + a_2^4 + E_\alpha = N_7^{14} + n_0^1 + E_n + E_N.$$

Массы B_5^{11}, N_7^{14} и $He_2^4 (= \alpha)$ хорошо известны по измерениям Астона, так же как и кинетическая энергия E_α α-частички, примененной для разрушения бора. Кинетическую энергию нейтрона E_n Чэдвик определил не совсем прямым путем, так же как и кинетическую энергию E_N вновь образовавшегося ядра азота. Вы видите, что приведенное уравнение позволяет определить массу нейтрона. Этим путем Чэдвик получил для массы

нейтрона величину 1.0068, так что масса его меньше таковой протона, и притом на величину меньшую, чем масса электрона, так как разность протон — нейтрон, согласно этому, составляет 0.0004 кислородной единицы, а масса электрона, в тех же единицах, составляет 0.00055. Следовательно, при такой массе нейтрона самопроизвольный переход $H_1^1 \rightarrow n_0^1$ невозможен, и протон, как и нейтрон, являются стойкими образованиями. Существенно отличный от этого результат получили для массы нейтрона Кюри и Жолио, используя открытые ими искусственные радиоактивные процессы. Из баланса энергии в этих процессах они выводят массу нейтрона 1.010, т. е. массу, которая превосходит массу протона настолько, что разность этих двух масс больше, чем масса электрона; при такой массе нейтрона последний мог бы самопроизвольно перейти в протон.

Не так-то просто притти к абсолютно надежному решению вопроса, которая из величин — величина Чэдвика или Кюри-Жолио — более вероятна. При обоих измерениях приходится определять целый ряд величин, а достигаемая в настоящее время точность измерений не очень велика. Против величины, данной Чэдвиком, приводилось возражение, что положенный им в основу процесс разрушения B_5^{11} на самом деле, может быть, относится к B^{10}, и в этом случае его определение отпало бы. С другой стороны, сделанные Филиппом и мною измерения максимальной кинетической энергии Be-нейтронов говорят против такой большой массы нейтрона, какая была найдена Кюри и Жолио, тогда как они хорошо согласуются с величиною Чэдвика. Решающим фактором приходится считать, что по указанным условиям стабильности разница масс нейтрон — протон должна быть меньше массы электрона; следовательно, величина Кюри-Жолио этим исключается.

В заключение мне хочется сказать еще несколько слов относительно общего принципа построения тяжелых ядер из протонов и нейтронов. Гейзенберг показал, что при некоторых, сравнительно простых, допущениях можно вывести закон построения, который хорошо передает некоторые характерные факты „поведения“ атомных ядер. Гейзенберг исходит из представления, что силы притяжения, действующие на небольшом расстоянии между протоном и нейтроном, больше, нежели между нейтроном и нейтроном или протоном и протоном, так что исключительное значение для построения ядра имеет прежде всего взаимодействие между протоном и нейтроном. Характер этого воздействия и определяется вышеизложенной возможностью перехода от нейтрона к протону, или наоборот. При этих условиях сразу выясняется, что наиболее устойчивое строение (наибольшая энергия связи) достигается в том случае, когда количества протонов и нейтронов равны друг другу, т. е. при условиях, которые действительно наблюдаются до Ca_{20}^{40}. При более тяжелых ядрах, где кулоновские отталкивательные силы между протонами возрастают, для стабилизации требуется излишек нейтронов по сравнению с числом протонов, опять-таки в соответствии с вышеупомянутым более быстрым повышением атомного веса при увеличении порядкового числа элементов.

Гейзенберг мог также вычислить общую энергию, выделяющуюся при построении различных атомных ядер, и на этом основании дать кривую убыли масс, которая весьма хорошо соответствует экспериментальным значениям потери масс. При помощи этих вычислений, далее, можно указать области, в пределах которых лежат ядра, устойчивые по отношению к α- или β-распаду, или в которых можно ожидать α-распад, либо β-распад. Приведенный рис. 6, заимствованный из одной из работ Гамова, показывает эти области устойчивости и неустойчивости. Результаты в качественном отношении хорошо согласуются с наблюдениями, но с количественной стороны показывают некоторые систематические отклонения, которые Гамов объясняет как указывающие на возможное присутствие внутри ядра, кроме обычных положительно заряженных протонов, еще и отрицательных протонов. Я, однако, не имею намерения более подробно говорить об этой, все же, быть может, несколько гипотетической возможности.

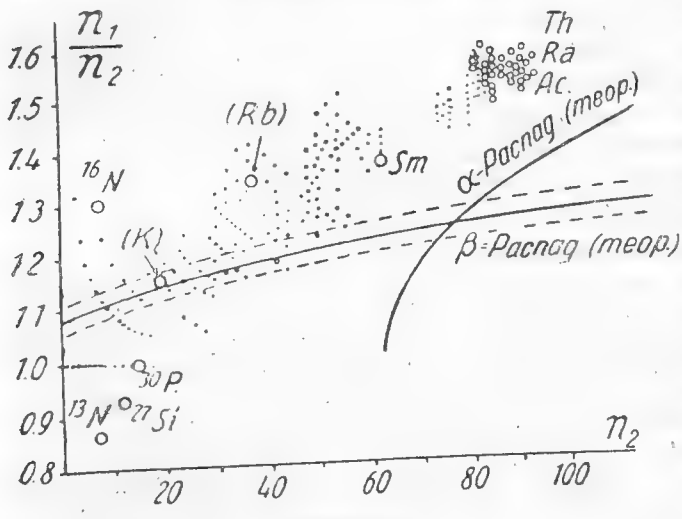


Рис. 6.

Благодаря открытию нейтрона, периодическая система получила дополнение в области малых порядковых чисел, ибо нейтрон представляет собою элемент с порядковым числом 0. В области высших порядковых чисел все атомные ядра нестойки, т. е. самопроизвольно радиоактивны, без исключения от $Z=84$ до $Z=92$. Поэтому надо ожидать, что атомы с еще бóльшим зарядом ядра, чем у урана, если они вообще могут существовать, — будут не стойкими. Ферми и его сотрудники за последние месяцы сообщили об опытах, где при обстреле урана нейтронами наблюдались радиоактивные атомы с порядковым числом 93 или 94. Вполне возможно, что периодическая система и в этой области может получить еще некоторое расширение. Но гений Менделеева дал своей системе такие широкие рамки, что они предоставляют полный простор новым открытиям, и последними она не может быть разрушена, а наоборот лишь подкреплена.

Сентябрь 1934.

Мария Дмитриевна Менделеева (урожденная Корнилова, 1793—20 сентября 1850), мать Д. И. Менделеева. „Она могла его взростить только своим трудом, ведя заводское дело; воспитывала примером, исправляла любовью и, чтобы отдать науке, вывезла из Сибири, тратя последние средства и силы" (Д. И. Менделеев. „Исследование водных растворов по удельному весу". СПб., 1887, стр. V).

Maria Dmitrievna Mendeléeva (née Kornilova, 1793 — morte le 20 Septembre 1850), mère de D. I. Mendeléev. „Elle n'a pu l'élever que par son labeur en dirigeant une usine; elle l'éduqua par son exemple, le corrigeant par l'amour et, pour le consacrer à la science, elle lui fit quitter la Sibérie en dépensant ses derniers moyens et forces", (citation de la dédication du livre de D. I. Mendeléev „Investigation des solutions aqueuses d'après leur poids spécifique", 1887).

Wilhelm Biltz
Hannover-Göttingen

RAUMCHEMIE DER FESTEN STOFFE

Die Raumbeanspruchung vergleichbarer Massen beliebiger Stoffe im Zustande idealer Gase ist nach den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac die gleiche. Die Raumbeanspruchung flüssiger Stoffe kann nach der Regel von Kopp häufig additiv als Summe von Teilgrössen dargestellt werden, die für die Bestandteile der Stoffe charakteristisch sind. Zur Erörterung stand seit 100 Jahren die Frage nach der Raumbeanspruchung fester Stoffe. Auch für sie wurde eine Additivität, insbesondere durch Schröder, postuliert, aber eine solche Additivität erschien um so unwahrscheinlicher und das Postulat verlor um so mehr an Überzeugungskraft, je genauer man die Struktur der festen Stoffe, insbesondere der Kristalle, kennen lernte, wie das der Fall war nach den Entdeckungen Röntgens und von Laues. Denn die Raumbeanspruchung eines Kristallstrukturmodelles mit starren Kugeln erscheint entscheidend beeinflusst durch die Packung der Kugeln und somit keineswegs durch Summation von Eigenkonstanten der Partner darstellbar.

Im Folgenden steht zweierlei zur Erörterung:

1) Aus der Erfahrung ist ein Volumsatz abzuleiten, der bei grundsätzlichem Verzicht auf die Berücksichtigung einer bestimmten geometrischen Ordnung, also eines Strukturmodelles, das Folgende aussagt: Die Raumbeanspruchung eines festen Stoffes lässt sich angenähert als Summe einzelner Inkremente darstellen, die in sinngemässer Beziehung zum Zustande der Einzelpartikel des Stoffes stehen.

2) Die Aussagen dieses Näherungssatzes sind mit den Erfahrungen der Kristallstrukturchemie zu vergleichen.

Ich habe meine und meiner zahlreichen Mitarbeiter Resultate auf dem Gebiete der Raumchemie in einem Buche „Raumchemie der festen Stoffe," das soeben in Leipzig bei L. Voss erschienen ist, niedergelegt und überreiche ein Exemplar der Akademie der Wissenschaften als äusseres Zeichen meiner Dankbarkeit für die ehrenvolle Einladung.

Der Ableitung des Volumsatzes der festen Stoffe aus der Erfahrung sind einige Bemerkungen vorauszuschicken. Erstens gilt es hier, wie bei den Gasen und Flüssigkeiten, eine geeignete Vergleichstemperatur zu wählen. Als solche kommt der absolute Nullpunkt in Frage. Zweitens dürfen wir

nicht erwarten, dass die Molekülarvolumina Summen der Atomvolumina sind; denn der Zustand der Partikel in Verbindung ist meist ein grundsätzlich anderer als in den Elementen. Nur in Sonderfällen werden sich unsere Inkremente mit den Beträgen der Atomvolumina weitgehend decken. Drittens ist zu beherzigen, dass hier in noch viel höherem Masse als bei Flüssigkeiten und Gasen eine Abstraktion von den Realstoffen zu den Idealstoffen notwendig ist. Schliesslich wollen wir uns über die Einteilung der festen Stoffe für unseren Zweck schlüssig werden. Da unser Satz ein Strukturmodell nicht braucht, so sind auch die Gläser einzubeziehen und wir teilen die Stoffe somit ein in

A. Gläser.
B. Intermetallische Verbindungen.
C. Organische Verbindungen und anorganische Molekülaggregate.
D. Salzartige Stoffe.

1. ABLEITUNG DES VOLUMSATZES AUS DER ERFAHRUNG

A. Gläser. Man hat Ursache, in Gläsern zwar bestimmte Partikelzuordnungen, also eine bestimmte Koordination anzunehmen; aber es fehlt eine Symmetrie und eine Periodizität der Lagerung der Partikel. Insofern wird man hier am ehesten einen Anschluss an die Kopp'sche Additivitätsregel für Flüssigkeiten erwarten. Die Prüfung ergab strenge Additivität, wenn den Glasbestandteilen die Raumbeanspruchung zugeordnet wird, die sie in freiem Zustande besitzen. Ich demonstriere dies im Bilde 1: ist Additivität der Raumbeanspruchung vorhanden, so liegen die Volumina der Gläser auf der gradlinigen Verbindung der Volumina der Glasbestandteile, wenn man Raumbeanspruchung und Zusammensetzung zuordnet. Wir können nunmehr für sehr viele Gläser die Raumbeanspruchung bezw. die Dichten berechnen, wenn die Zusammensetzung der Gläser gegeben ist (Tabelle 1). Die Frage ist, warum man nicht schon immer in dieser Weise die Raumbeanspruchung von Gläsern berechnet hat. Das Entscheidende ist eine zutreffende koordinative bezw. chemische Zuordnung der Glasbestandteile. Wir haben eine Zuordnung gewählt, wie sie durch die Zustandsdiagramme für den kristallisierten Zustand gegeben ist, und sind damit zu dem raumchemischen Er-

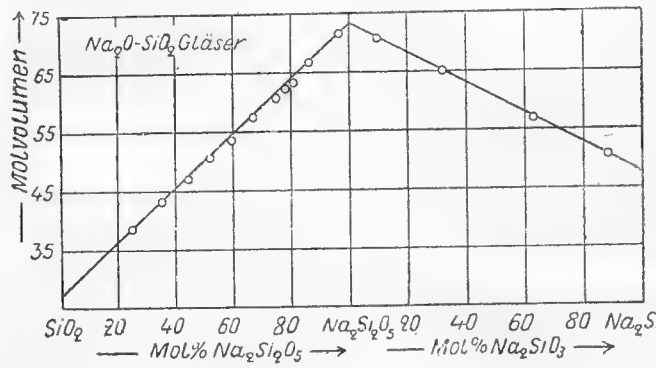


Bild 1.

TABELLE 1

Quaternäre Gläser

№	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten				Dichte	
	$Na_2Si_2O_5$	$K_2Si_4O_9$	$CaSiO_3$	SiO_2	berechnet	gefunden
170 A	23.1	42.5	7.4	26.7	2.41	2.42
B	22.3	41.0	14.2	22.2	2.44	2.45
C	21.6	39.7	20.6	17.9	2.48	2.49
D	20.9	38.4	26.6	13.8	2.51	2.52
E	19.6	38.0	37.5	5.1	2.57	2.59
		$BaSi_2O_5$				
36	44.2	5.7	37.0	12.6	2.64	2.64
38	45.0	16.7	23.3	14.4	2.70	2.70
40	44.5	26.7	11.6	16.8	2.73	2.73
42	44.0	37.1	—	18.4	2.78	2.79

olg gelangt. Es ergab sich z. B., dass in sauren Kaligläsern die höchste Verbindung $K_2Si_4O_9$ ist, in saueren Natrongläsern $Na_2Si_2O_5$, was anderweit (insbesondere von Turner) neuerdings bestätigt wurde.

B. Intermetallische Verbindungen. Bei Vereinigung von Metallen tritt meist eine Kontraktion ein. Diese ist allerdings oft sehr klein (Tabelle 2), wie man dies bei edleren und an sich engräumigen Metallen sieht. Hier besteht also weitgehende Additivität der Atomvolumina. Bei anderen Metallpaaren ist von einer Atomvolumenadditivität nicht die Rede (Tabelle 3). Aber zweierlei ist zu beachten: erstens zeigen Partner dieser Legierungen eine stoffliche und räumliche Besonderheit, es sind weiträumige, unedlere Metalle; und zweitens besteht zwar nicht Additivität der Atomvolumina, aber

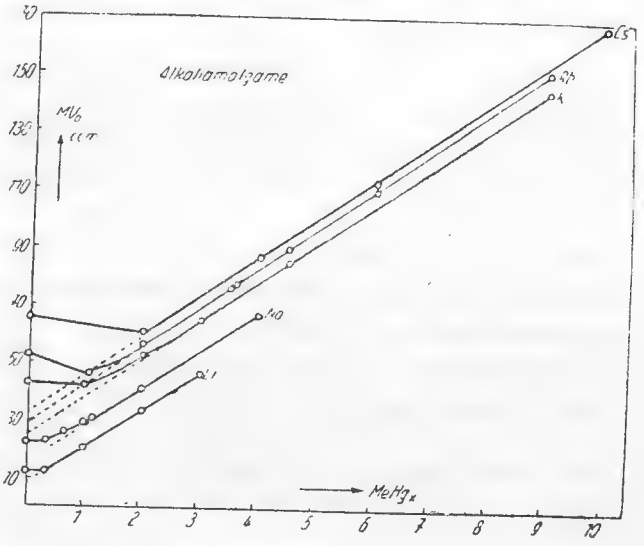


Bild 2.

TABELLE 2

Legierungen edler Metalle

	Molvolumen gefunden	Molvolumen berechnet	Kotraktion in %
Cu_3Au	31.5	31.2	—1
Cu_9Be	18.7	18.9	+1
Cu_5Zn_8	103.5	106.4	+3
Cu_3Al	29.6	31.0	+4
Cu_3Pd	29.9	29.9	±0
$AgZn$	18.7	19.0	+1.5
Ag_2Al	29.6	30.2	+2
Ag_3Sn	43.6	46.4	+6
$AgPt$	18.1	19.1	+5
$AuZn_3$	36.3	36.8	+1.5
Au_2Pb	38.0	38.1	±0
Zn_7Fe	69.0	69.4	+0.5
WFe_2	22.5	23.6	+5

TABELLE 3

Legierungen unedler Metalle

	Molvolumen gefunden	Molvolumen berechnet	Δ % der ΣAtomvol.
Li_3Hg	38.2	51.5	+25
$NaHg$	29.6	36.6	+19
KHg_2	53.1	70.9	+25
$RbHg_6$	110.8	135.6	+22
$CsHg_{10}$	168.4	203.4	+17
$NaCd_5$	80.2	86.3	+ 7
Na_2Sn	51.3	61.6	+17
$NaPb_3$	68.3	76.5	+11
$CaCu_4$	46.9	53.7	+13
$CaAg_3$	48.8	56.0	+13
Sr_3Ag_5	122	150.2	+19
Ba_3Ag_2	89.4	105.0	+15
$CaZn_4$	54.6	61.2	+11
$CaCd_3$	58.6	63.7	+ 8
Ca_2Pb	54.1	69.1	+22
$SrPb_3$	73.5	86.9	+15

Additivität von Inkrementen. Man prüft dies geometrisch durch Auftragen der Molekülarvolumina über der Zusammensetzung. Die Volumina der Alkalimetallamalgame z. B. bestimmen eine Parallelenschar in Zuordnung zum Quecksilbergehalte (Bild 2). Die damit bewiesene Additivität ist ferner rechnerisch auswertbar und in der Tabelle 4 sind die Inkremente für einige Calciumlegierungen zusammengestellt. Unabhängig von der quantitativen Variation der Zusammensetzung und weitgehend unabhängig von der Qualität des Gegenpartners ist das Rauminkrement intermetallisch gebundenen Calciums konstant gleich 19. Diese Inkremente liegen zwischen der Raumbeanspruchung der Atome und der Ionen. Wir haben bisweilen diese raumchemisch erkannten Zustände als „Halbionenzustände“ bezeichnet. Die Deutung des raumchemischen Verhaltens der weiträumigen Unedelmetalle ergibt sich durch Berücksichtigung der Beanspruchung des Elektronenrau-

mes eines Metalles bei der intermetallischen Bindung. Die fraglichen Metalle besitzen einen sehr grossen Elektronenraum (Differenz aus Atomvolumen und Ionenvolumen) und, wie sich zeigte, damit eine grosse Kompressibilität (Tabelle 5). Die Schwindung bei Legierungsbildung, d. h. die Vergrösserung des Binnendruckes in der Verbindung, ist um so grösser, je grösser das Elektronenvolumen der Komponenten und damit ihrer Kompressibilität ist. Unser Ergebnis ist also: a) Wir können die Volumina der Legierungen näherungsweise berechnen. b) Die Raumverkleinerung bei Legierungsbildung steht im Zusammenhang mit der mechanischen Kompressibilität der Partner. c) Wir lernen insbesondere in Legierungen weiträumiger Unedelmetalle mit edleren Metallen einen raumchemisch definierten Sonderzustand gewisser materieller Partikel mit komprimiertem Elektronengas kennen.

TABELLE 4

Inkremente in Calcium-Legierungen Me/Ca

Verbindung	Ca-Inkrement	Me-Inkrement
Au_4Ca . .	19.6	9.7
Au_3Ca . .	19.5	9.7
Au_2Ca . .	19.5	9.7
$AuCa_{1.23}$.	19.4	9.9
$AuCa_{1.97}$.	(19.7)	—
Ag_4Ca . .	18.6	10.1
Ag_3Ca . .	18.5	10.1
Ag_2Ca . .	18.7	10.2
AgCa . .	18.5	10.1
Pb_3Ca . .	18.5	17.0
PbCa . .	18.4	17.0
$PbCa_2$ . .	18.6	17.4
$Zn_{10}Ca$.	19.7	8.7
Zn_4Ca . .		
Tl_3Ca . .	18.1	15.9
TlCa . .		
Mittel. . .	19	
Atomvol. .	25.6	
Ionenvol. .	6.5	

Es erhebt sich die raumchemische Forderung, die Grenzen der Konstanz solcher Inkremente in metallischen Verbindungen mit verfeinerten Beobachtungsmitteln zu erkunden und ferner die physikalische Frage, ob es gegenüber der mechanischen Kompression gewisse Grenzen gibt und wo solche liegen. Hier sind auch die ausserirdischen Erscheinungen hochverdichteter Materie zu berücksichtigen.

TABELLE 5

Elektronenvolumen und Kompressibilität

	Cs	Rb	K	Na	Ba	Li	Sr	Ca	Mg	Cd	Zn	Cu	Ag
V_E . . .	40	33	27	16	>11	11	11	9.5	6	3.5	3	2	1
$\beta . 10^6$ . .	65	40	31	15	10	8.8	8.3	5.6	2.8	2.1	1.7	0.7	1.0

C. Organische Verbindungen und anorganische Molekülaggregate. Die Erfüllung des Parallelenpostulates und damit die Raumadditivität ist nach

Bild 3 erwiesen für einige homologe Reihen. Die aromatischen Verbindungen erweisen ihre Sonderstellung. Indessen kann man die Raumbeanspruchung der aromatischen Verbindungen im Sinne Kekulés ohne weiteres durch Einbeziehung eines Inkrementes für die Doppelbindung darstellen. Es sind also sehr wenige Rauminkremente für die organischen Stoffe bestimmend, mit denen unter Berücksichtigung der Bindungsart des Sauerstoffs die Berechnung der Raumbeanspruchung mit guter Näherung gelingt (Tabelle 6). Wenn man sich fragt, weshalb diese einfache Sachlage nicht schon früher erkannt war, so ist zu sagen, dass hier das Entscheidende die Beibringung von Messungen bei sehr tiefen Temperaturen war, die erst in den letzten Jahren vorgenommen worden sind.

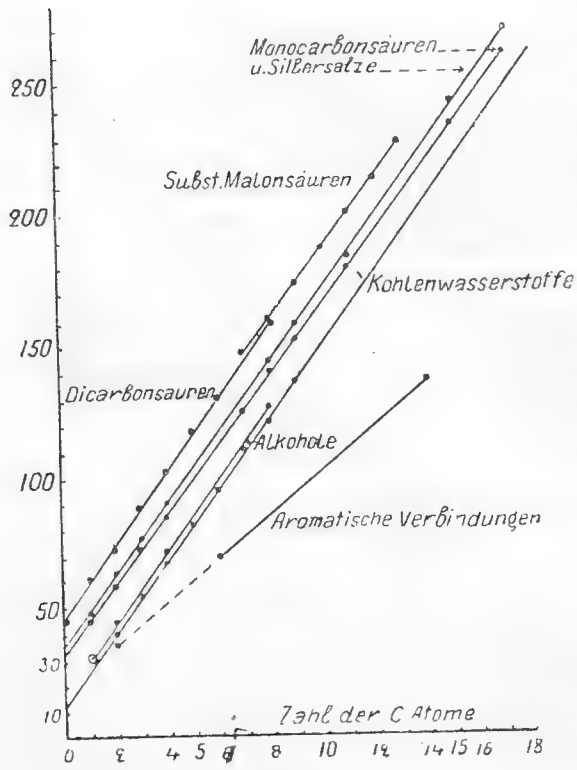


Bild 3.

Den organischen Stoffen schliessen sich hinsichtlich der Additivität ohne weiteres anorganische komplex gebundene Stoffe an. Z. B. ist das Volumen von NH_3 in vielen (nicht allen) Komplexverbindungen dem Volumen von freiem Ammoniak am Nullpunkte weitgehend gleich (Tabelle 7).

Bild 4 zeigt anorganische Molekülaggregate am Beispiele von Halogeniden der IV-ten Gruppe. Die Zuordnung erfolgte hier zu den Molräumen der Kaliumhalogenide. Strenge Additivität würde hier wiederum eine Parallelenschar erwarten lassen. Es besteht statt einer solchen vielfach nur eine „Linearität", die sogenannte Linearbeziehung. Indessen ergibt sich immerhin die sehr bemerkenswerte raumchemische Vergleichbarkeit typischer Salze (der Kaliumhalogenide) mit nichtsalzartigen Stoffen (Halogenide der Gruppe IV). Freilich nicht stets, wie der sehr lehrreiche Fall der Aluminiumhalogenide beweist, wo innerhalb ein und derselben Reihe der Charakter sich grundsätzlich ändert: $AlCl_3$ ist eine Ionenkoordinationsverbindung gewissermassen salzartiger Natur; $AlBr_3$ und AlJ_3 bilden Molekülgitter.

D. Salzartige Stoffe. Bild 5 zeigt bei den Räumen verschiedener Salze von Rubidium und Kalium die Linearität, aber keineswegs streng einen

TABELLE 6

Molvolumina organischer Verbindungen

Inkremente: . . .	C	0.77	O″ 12.1
	H	6.45	O′ 10.5
	⊨	8.6	O″O′ 2×11.6

	MV_0 gef.	MV_0 ber.
Kohlenwasserstoffe		
C_2H_6	40.0	40.3
C_3H_8	54.6	53.9
C_9H_{20}	136.1	136.0
Benzol	69.3	69.3
Naphthalin	102.4	102.6
Anthrazen	135.8	135.9
Monocarbonsäuren		
$C_2H_4O_2$	44.7	44.1
$C_5H_{10}O_2$	85.5	85.1
$C_{18}H_{36}O_2$	260.0	262.8
Acetaldehyd	38.3	39.4
Benzaldehyd	82.4	82.2
Äthylalkohol	44.7	44.3
Cellulose	104	102

TABELLE 7

Ammoniakvolumen in Ammoniakaten

	NH_3-Volumen
$CaCl_2,NH_3$ . . .	19.88
$CaCl_2,2NH_3$ . . .	19.39
$CaCl_2,4NH_3$ . . .	19.66
$CaCl_2,6NH_3$ . . .	19.63
NH_3 bei $T = 0°$.	19.6

TABELLE 8

Einige Ioneninkremente

H^{1+} 0				H^{1-} 11
Li^{1+} 1.5	Be^{2+} 0	B^{3+} 0	O^{2-} 11	F^{1-} 9.5
Na^{1+} 6.5	Mg^{2+} 2	Al^{3+} 0	S^{2-} 29	Cl^{1-} 20
K^{1+} 16	Ca^{2+} 6.5	Sc^{3+} 2	Se^{2-} (32)	Br^{1-} 25
Rb^{1+} 20	Sr^{2+} 11	Y^{3+} 6	Te^{2-} (40)	J^{1-} 34
Cs^{1+} 26	Ba^{2+} 16	La^{3+} 8		

Parallelismus. Mit W. Klemm habe ich eine Mitteilung über alle zugänglichen anorganischen salzartigen Stoffe und Molekülaggregate vorgenommen, um statistisch die Raumanteile zu erhalten, die den Ionen zukommen. Eine Zusammenstellung einiger solcher Inkremente gibt Tabelle 8. Dabei ist eine z. T. nur geringe Änderung in Abhängigkeit von der Ladung des Partners zu beobachten: die Raumbeanspruchung von Br^{1-} gegenüber M^{1+} ist etwas grösser, als gegenüber M^{3+}. Aber, wie es im Wesen der Sache liegt, findet man eine sehr starke Variation der Raumbeanspruchung beim Ladungswechsel des Ions selbst; denn es sind im wesentlichen die Aussenelektronen, die den Raum bestimmen. Die Abhängigkeit von Inkrementbetrag und Ladungsbetrag ist in Bild 6 dargestellt. Für die Ladung Null sind die Atomvolumina einzusetzen. Bei grosser positiver Ladung werden die Inkremente klein, u. U. verschwindend klein (vgl. Bild 6 für hochgeladene Kationen); bei gros-

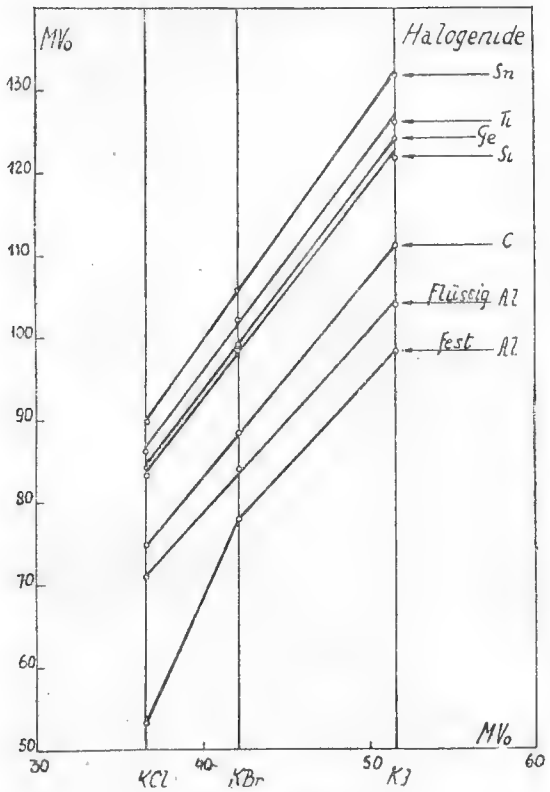


Bild 4.

ser negativer Ladung (vgl. z. B. J^-) werden die Inkremente u. U. sehr gross.

Wir werden Beispiele kennen lernen, wieweit man durch Summieren unserer Ioneninkremente die Wirklichkeit echter Salze darstellen kann. Vorerst soll hier ein besonders einfacher Fall der sogenannten Gleichräumigkeit erläutert werden. Ist die Raumbeanspruchung eines Partners praktisch Null, so ist das Volumen des Stoffes nur durch die des anderen Partners bestimmt und es ist dieser gleich. So ist es bei sehr vielen Oxyden mit kleinen Kationen und bei sehr vielen Anionen von Sauerstoffsäuren mit kleiner Zentralpartikel (Tabelle 9). Die Raumbeanspruchung dieser Stoffe wird nur durch den Sauerstoff bestimmt.

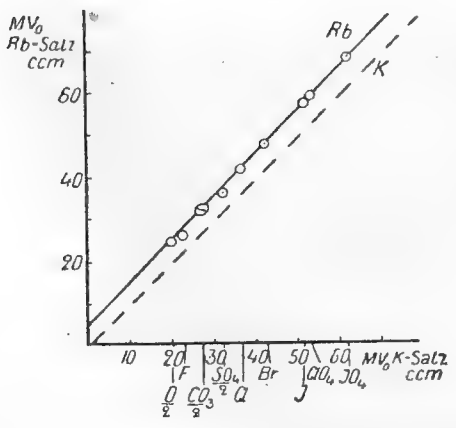


Bild 5.

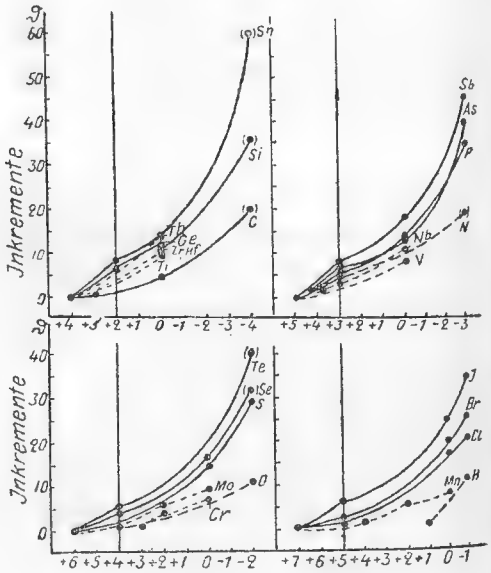


Bild 6.

TABELLE 9

Molvolumina von Oxyden und Sauerstoffsäureanionen

MO_2		M_xO_3		M_xO_4		M_2O_5		M_2O_6	M_2O_7	
SiO_2	22.7	V_2O_3	29.6	Fe_3O_4	44.5	P_2O_5	59.3	$S_2O_6^{2-}$ [69]	$P_2O_7^{4-}$	~73
ZrO_2	22.0	Cr_2O_3	29.0	RuO_4	47.0	V_2O_5	53.7	Sauerstoff-Inkrement:	$Cr_2O_7^{2-}$	~75
HfO_2	21.8	SO_3	33.6	OsO_4	46	Nb_2O_5	60.0	$6 \times 11 =$ [66]	Mittel:	[~74]
SnO_2	21.6	TeO_3	34	SiO_4^{4-}	40.5	Ta_2O_5	55.3		Sauerstoff-Inkrement:	
SbO_2	20.0	CrO_3	33.5	PO_4^{3-}	39	Mo_2O_5	56.5		$7 \times 11 =$	[77]
NbO_2	20.4	MoO_3	30.1	AsO_4^{3-}	42	W_2O_5	53.5			
TaO_2	23.1	WO_3	31.2	SO_4^{2-}	39	$Si_2O_5^{2-}$	57			
MoO_2	20.0	ReO_3	31.5	CrO_4^{2-}	41	Mittel:	[56]			
WO_2	19.8	Fe_2O_3	30.3	SeO_4^{2-}	41	Sauerstoff-Inkrement:				
Mittel:	[21]	Rh_2O_3	30.9	MoO_4^{2-}	43	$5 \times 11 =$	[55]			
Sauerstoff-Inkrement:		SiO_3^{2-}	33	ClO_4^{1-}	40.5					
$2 \times 11 =$	[22]	PO_3^{1-}	33.5	JO_4^{1-}	45.5					
		ClO_3^{1-}	34	ReO_4^{1-}	41					
		Mittel:	[32]	Mittel:	[42]					
		Sauerstoff-Inkrement:		Sauerstoff-Inkrement:						
		$3 \times 11 =$	[33]	$4 \times 11 =$	[44]					

II. VERGLEICH DER RAUMCHEMISCHEN ERFAHRUNGEN MIT SOLCHEN DER KRISTALLSTRUKTURCHEMIE

a. Für den Strukturvergleich können wir beim Fall der Gleichräumigkeit anknüpfen. Das Modell (Bild 7) zeigt das Verschwinden kleiner Partikel in den Zwischenräumen der grösseren.

Dieses Verschwinden vollzieht sich bisweilen auf Kosten kompressibler Gitterbestandteile. Durch sehr viele Beispiele und sehr genaue Messungen ist die weitgehende Gleichräumigkeit vieler Hexammine mit dreiwertiger Zentralpartikel und solcher mit zweiwertiger Zentralpartikel belegt. Gegenüber $[Co^{II}(NH_3)_6]J_2$ verschwindet in dem gleichräumigen $[Co^{III}(NH_3)_6]J_3$ scheinbar das dritte Jodion. Die Strukturanalyse durch K. Meisel hat gezeigt, dass das dritte Jodion zentral und auf den Kantenmitten Platz zwischen den NH_3-Oktaedern findet, deren elektrostatische Kompression im $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$-Ion grösser ist, als im $[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}$-Ion (Bild 8).

b. Die Frage ist: Sind nicht extrem weiträumige oder extrem engräumige Strukturen verwirklicht, die an sich denkbar wären und die somit jede Volumrechnung durch Addition universeller Ioneninkremente vereiteln würden?

Insbesondere schliesst nicht das Auftreten polymoprher Modifikationen verschiedener Raumbeanspruchung von vornherein jede derartige Raumrechnung aus? Die Antwort ist: Die Raumchemie mittelt zwischen den Räumen polymorpher Modifikationen. Stabile Strukturen mit extremem Raumbedarf fehlen in der Natur. Es gilt das natürliche Bauprinzip, das wir im Theorem der bevorzugten Volumina schildern: Von allen an sich denkbaren Strukturen und Packungen bilden sich diejenigen aus, deren Volumina dem Additivitätspostulate möglichst nahe kommen, deren Volumina also in diesem Sinne „bevorzugt" sind.

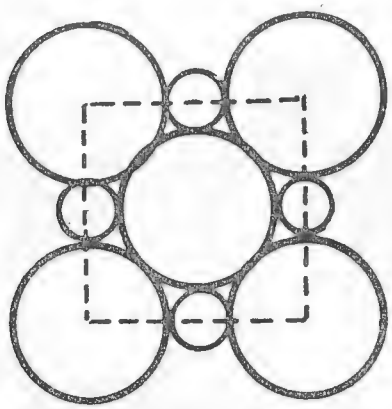


Bild 7.

Beispiele. a) Ein Ausgleich extremer Raumbeanspruchung erfolgt durch Wechsel der Gittergattung. In der Lithiumperiode des natürlichen Systems der Elemente würde die Physik der isolierten Atome eine mit wachsender Kernladung bis Neon immer fortschreitende Verkleinerung erwarten lassen. Die Wirklichkeit geht über das Beryllium zum Bor und Diamanten mit den kleinsten Atomräumen aller Elemente. Aber einem Hyperextrem an Massendichte beim Stickstoff weicht die

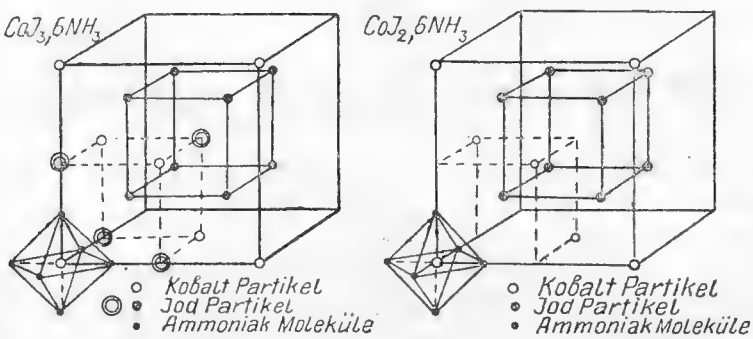


Bild. 8.

Natur aus. Sie bildet im Stickstoff Molekülaggregate, d. h. eine extrem dichte Vereinigung zweier Atome zum Molekül, aber eine sehr lose Packung dieser Paare. In der folgenden Periode liegt der Übergang vom Koordinationsgitter zum Molekülgitter bei Phosphor und Schwefel. An den Übergangsstellen findet sich Wechsel der Gittergattung und zwar an ein und demselben Element (Auftreten von Polymorphismus.)

b) Einen Ausgleich extremer Raumbeanspruchung durch Wechsel des Gittertyps, an den Sprungstellen oft verbunden mit Polymorphismus, finden wir in morphotropen Reihen. Das klassische Beispiel ist die Calcit-Aragonit Reihe (Bild 9). Die gestrichelte Linie kennzeichnet die nach der Inkrementen-Addition als normale zu erwartenden Volumina; die ausgezogene Linie verbindet die beobachteten Volumina. Innerhalb isomorpher Teile der Reihe entfernt sich die Raumbeanspruchung wachsend vom Normalwerte; bei einem Strontiumcarbonat vom Calcit-Typ würde diese Exaltation sehr gross. Das natürliche Geschehen hilft sich durch Ausbildung einer Packung grösserer Raumökonomie im Aragonit-Typ. Somit führt der Polymorphismus das Additivitätspostulat keineswegs ad absurdum, wie man wohl meinte, sondern er ist vielmehr ein Regulativ zu seinen Gunsten. Häufiger Strukturwechsel innerhalb einer morphotropen Reihe führt zu einem Oszillieren (Bild 10), wie man es bei Oxyden und Halogeniden der Gruppe IIb wahrnimmt.

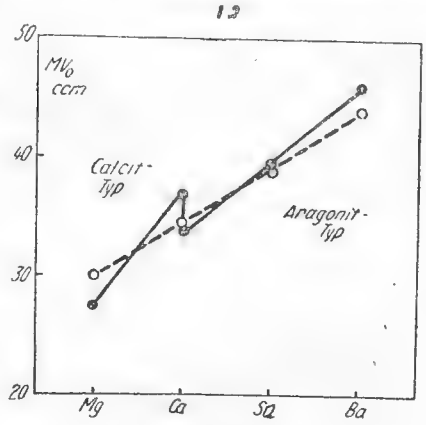


Bild 9.

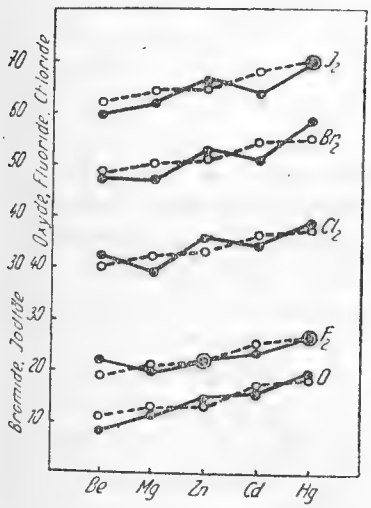


Bild 10.

Bild 11 zeigt an den Halogeniden der Alkalimetalle und des Wasserstoffs schliesslich noch dreierlei: Erstens den Gitterwechsel dort, wo eine isomorphe Folge sich von den mittelnden Inkrementensummen weit nach oben entfernt, nähmlich bei RbCl, RbBr und RbJ. Zweitens die Gattungsänderung der Aggregate dort, wo die isomorphe Folge zu engräumige Gebilde liefern würde, nämlich bei den Halogenhydriden: Die Ionenkoordinationsgitter werden von Molekülgittern abgelöst. Drittens Wirklichkeitswerte für die Inkrementensummen, die die gestrichelten Mittellinien bestimmen. Dort liegen nämlich die strukturlosen Stoffe, die Volumina der unterkühlten Schmelzen der Alkalimetallhalogenide. Raumchemisch, wenn auch keineswegs energetisch, ist also dieser Zustand der „bevorzugte".

Es bleiben noch zwei Fragen abzuhandeln: Die Frage der Zuständigkeit einer Volumenadditivität gegenüber der Zuständigkeit einer Radienadditivität sowie die Frage nach der

physikalischen Bedeutung unserer Inkremente und ihre Zuordnung zum periodischen System.

Volumenadditivität und Radienadditivität. Wir erinnern an das Querschnittsbild eines aus starren Kugeln aufgebauten Kristallmodells. Nach Vorversuchen von W. H. und W. L. Bragg hat V. M. Goldschmidt die Schwerpunktsabstände der Kristallpartikel in Radien aufgeteilt, die unter Berücksichtigung von Ladung und Koordination charakteristisch für die Partikel sind und deren man sich mit grossem Nutzen in der Kristallstrukturlehre bedient. Zachariasen hat die Radienberechnungen noch verfeinert unter weiterer Berücksichtigung von Ladung der Partner und Abstossungsexponenten.

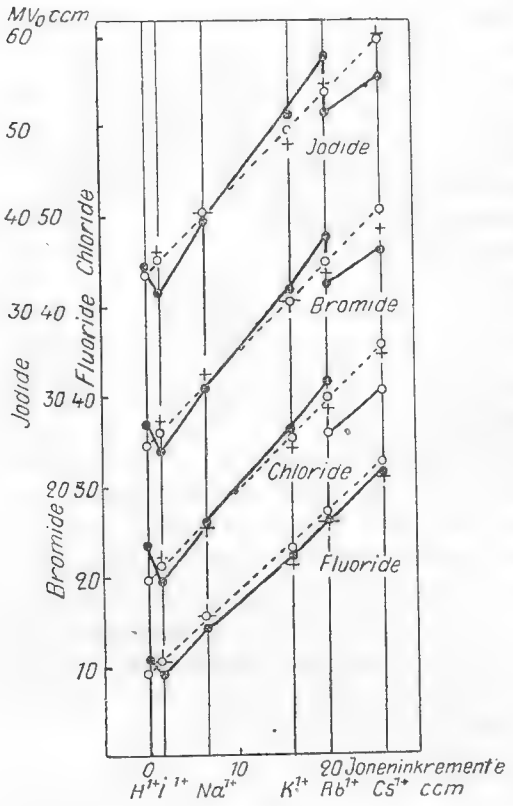


Bild 11.

Wie sich zeigen lässt, schliesst sich im allgemeinen Additivität im Linearen und Additivität im Kubischen aus. Die Erfahrung hat erwiesen, dass beide Ansätze zur Darstellung der Wirklichkeit Nutzen haben. Wie ist der Gegensatz zu überbrücken?

a) Wir berechnen die Raumerfüllung in theoretischen Kugelmodellen, die nach dem Goldschmidt'schen Prinzip aufgebaut sind: Grösstmögliche Koordinationszahlen bei Anionen — Kationen-Kontakt und berücksichtigen den Gitterwechsel bei Überschreitung gewisser Grössenverhältnisse der beteiligten Kugeln (Radienquotienten). Dann ergibt sich für den einfachsten Fall das Bild 12. Im ZnS-Typ würde der Raum im oberen Grenzfalle der Zeichnung zu 75 % mit Kugelmasse erfüllt sein, im unteren nur mit 34 %. Eine Volumenadditivität würde überall eine gleiche Raumerfüllung fordern, aber man sieht, dass der ZnS-Typ in Wirklichkeit bereits bei der unteren Grenze von 52 % durch den NaCl-Typ abgelöst wird und dieser durch den CsCl-Typ. Wir finden also hier im Modell das uns bereits bekannte Ausweichen vor extremen Raumbeanspruchungen wieder. Der durch die Radienquotientenbedingung geforderte Gitterwechsel reguliert zugleich die Raumerfüllung.

b) Der Satz von Raum- bezw. Radienadditivität ist für verschiedene Stoffgebiete von verschiedener Zuständigkeit. Für Gläser, Metalle, organische

Stoffe, Molekülaggregate ist vornehmlich der Volumsatz zuständig. Für salzartige Stoffe, namentlich solche mit Ionen, die wir als starr bezeichnen dürfen (F^{1-} ist ein „starres", H^{1-} ist ein „weiches" Ion), gibt der Radienansatz die Wirklichkeit bisweilen besser.

c) Beide Sätze sind Näherungssätze, die die Wirklichkeit von verschiedener Seite mit verschiedenem Erfolge beschreiben. Wir wählen zur Erläuterung das für das Radienadditivitätspostulat besonders günstige Beispiel der Alkalimetallhalogenide, also die echtesten Salze (Tabelle 10).

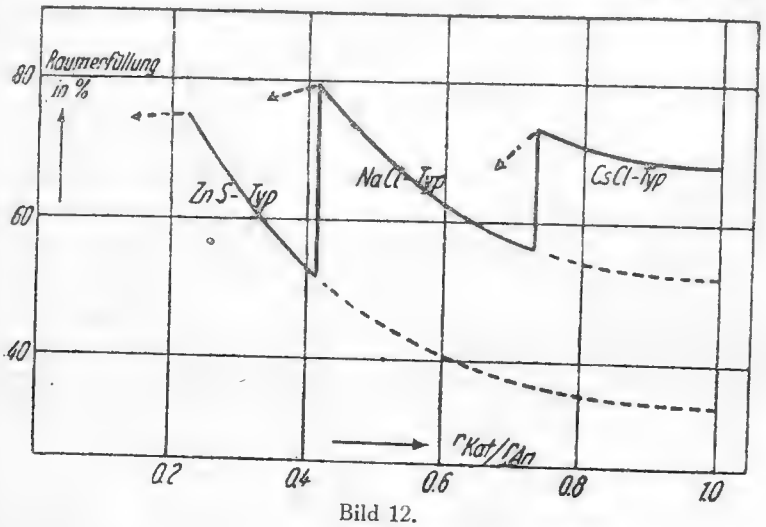


Bild 12.

Die Differenzen zwischen den Horizontal- und den Vertikalreihen sollten bei Additivität konstant sein; tatsächlich sind sie es weder im Linearen (die Differenzen der Partikelabstände zeigen einen Gang) noch im Kubischen: die Differenzen der Kuben der Partikelabstände zeigen einen den Differenzen im Linearen entgegengesetzten Gang; letzteres scheint besonders charakteristisch für jenes Eingabeln der Wirklichkeit.

Wünscht man die Grösse der jeweiligen Unstimmigkeiten zu vergleichen, so darf man dazu nicht die Differenzenreihen selbst wählen, weil sie verschiedene Dimensionen haben. Ein Vergleich lässt sich für geometrisch ähnliche Gitter durchführen. Wenn λ die Abweichung von der Konstanz der Differenzen im Linearen bedeutet und $\varkappa$ dasselbe im Kubischen, so gilt:

$3\,|\lambda|\,x_\nu^2 = \varkappa$: Lineare und kubische Rechnung für die Additivität ziffernmässig gleich fehlerhaft.
$3\,|\lambda|\,x_\nu^2 < \varkappa$: Lineare Rechnung günstiger.
$3\,|\lambda|\,x_\nu^2 > \varkappa$: Kubische Rechnung günstiger.

Wie man sieht, geht in die Bedingung die Grösse x_ν, der Absolutbetrag eines linearen Vergleichswertes, ein. Von 6 Möglichkeiten der Tabelle 11 ist nur eine einzige kubisch günstiger.

TABELLE 10

Partikelabstände und Kuben der Partikelabstände

Partikelabstände Å (nach V. M. Goldschmidt)

	F		Cl		Br		I
Li	[2.020]	0.546 ↑	[2.566]	0.179 ↑	[2.745]	0.280 ↑	[3.025]
	0.290 ←		0.248 ←		0.236 ←		0.206
Na	[2.310]	0.504 ↓	[2.814]	0.167 ↓	[2.981]	0.250 ↓	[3.231]
	0.354 ←		0.325 ←		0.312 ←		0.294
K	[2.664]	0.475	[3.139]	0.154	[3.293]	0.232	[3.525]

Kuben der Partikelabstände Å^3

Li	[8.24]	8.66 ↓	[16.90]	3.78 ↓	[20.68]	7.00 ↓	[27.68]
	4.09 →		5.38 →		5.81 →		6.05
Na	[12.33]	9.95 ↓	[22.28]	4.21 ↓	[26.49]	7.24 ↓	[33.73]
	6.58 →		8.65 →		9.22 →		10.07
K	[18.91]	12.02	[30.93]	4.78	[35.71]	8.09	[43.80]

TABELLE 11

Molvolumina von Alkalihalogeniden

	F MV_0	F Δ	Cl MV_0	Cl Δ	Br MV_0	Br Δ	J MV_0	J Δ	
Li	9.6	0.0	19.8	+0.1	25.0	—0.7	34.7	—3.0	Z
	[9.6]		[19.9]		[24.3]		[31.7]		
	$11._0$	$-1._4$	$21._5$	$-1._6$	$26._6$	$-2._2$	$35._5$	$-3._8$	I
Na . . .	14.6	+0.1	25.6	+0.7	29.9	+1.3	37.3	+2.5	Z
	[14.7]		[26.3]		[31.2]		[39.8]		
	$16._0$	$-1._3$	$26._5$	$-0._2$	$31._5$	$-0._3$	$40._5$	$-0._7$	I
K	22.3	+0.2	36.6	0.0	42.0	—0.1	51.3	+0.3	Z
	[22.5]		[36.6]		[42.1]		[51.6]		
	$25._5$	$-3._0$	$36._0$	$+0._6$	$41._0$	$+1._1$	$50._0$	$+1._6$	I

Z nach Zachariasen; I nach Inkrementen.

Um zu zeigen, wie sich die Praxis auswirkt, sind die Molvolumina einiger Alkalimetallhalogenide einmal nach den zur Zeit genauesten Bedingungen der Radienrechnung nach Zachariasen ermittelt worden und ein zweites Mal durch Summation der Rauminkremente. Beide Ergebnisse sind mit der Beobachtung verglichen (Tabelle 11), begreiflicherweise mit dem Ergebnis, dass die hinsichtlich der Voraussetzungen anspruchsvollere Darstellung nach Zachariasen ganz überwiegend die bessere ist. Aber die Darstellung mit den Rauminkrementen versagt selbst hier in dem besonders ungünstigen Falle keineswegs ganz.

Dies führt zu der letzten Frage nach der physikalischen Bedeutung der Rauminkremente.

Eine Zustandsgleichung für feste Stoffe, die die Frage der Raumbeanspruchung mitbeantwortet, würde vom Verhalten eines Systems aus Kernen und Elektronen auszugehen haben; qualitativ haben wir die Ladung der ersten und die Raumbeanspruchung der letzteren bereits als entscheidend kennengelernt. Indessen besitzen wir eine solche Zustandsgleichung nicht und sind auf Näherungsansätze angewiesen. Von diesen verfügt der Radienansatz über ein Modell. Wünscht man dem Volumensatze ein Modell zuzuordnen, so könnte man die Partikel als von konstantem Volumen, aber plastisch deformierbar und beliebig anpassungsfähig beschreiben. Die Rauminkremente würden im Vergleiche zu den Kugelräumen somit auch einen zuständigen Teil der Zwischenräume mit umfassen. Das physikalisch Sinngemässe der Inkremente zeigt sich indessen unabhängig von jedem Modell und abgesehen von dem praktischen Erfolge der Anwendung des Begriffes durch die Sinngemässheit der Zuordnung der Inkremente zur Physik der Einzelpartikel und damit zum Periodischen System. Wir können ähnlich einer Atomvolumkurve auch Inkrementenkurven in charakteristischen Abwandlungen zeichnen. Ein Beispiel, wie raumchemische Auswirkungen in allen Feinheiten der Atomphysik der Elemente in der Ordnung des Systems folgen, gibt die erste Reihe der Übergangselemente, die sich um das Mangan gruppieren, die der Manganiden. In Tabelle 12 ist die Elektronenanordnung im *M*-Niveau der zweiwertig positiven Manganiden angegeben. Die Aussenschalen sind abgeschlossen bei Ca^{2+} und Zn^{2+}. Die Zwischenglieder würden durch Zunahme der inneratomaren Feldwirkung ohne ausreichenden Ausgleich durch Elektronenanbau in höheren Niveaus im allgemeinen einer Kontraktion unterliegen, wie sie bei

TABELLE 12

Elektronenverteilung in Ionen der Manganiden

	K, *L*	M_I	M_{II}	M_{III}
Ca^{2+}	10	2	6	
Sc^{2+} . .	10	2	6	1
Ti^{2+} . .	10	2	6	2
V^{2+} . .	10	2	6	3
Cr^{2+} . .	10	2	6	4
Mn^{2+} . .	10	2	6	5
Fe^{2+} . .	10	2	6	6
Co^{2+} . .	10	2	6	7
Ni^{2+} . .	10	2	6	8
Cu^{2+} . .	10	2	6	9
Zn^{2+} . .	10	2	6	10

den Lanthaniden bekannt ist. Indessen sind diese Reihen zu unterteilen. Den einzubauenden 10 Elektronen stehen 5 Bahnmöglichkeiten zur Verfügung, deren jede wegen des doppelten Vorzeichens des Spins doppelt ausgenutzt werden kann. Bei einfacher Besetzung ist das M_{III}-Niveau elektrostatisch symmetrisch ausgefüllt (Halbabschluss der Gruppe bei Mn^{2+} mit 5 Aussenelektronen), bei Doppelbesetzung auch magnetisch symmetrisch (Vollabschluss der Gruppe bei Zn^{2+} mit 10 Aussenelektronen). Die Manganidenkontraktion erführe also bei Mn^{2+} eine Abschwächung; das Mn^{2+}-Ion wird dem Ca^{2+} und dem Zn^{2+}-Ion ähnlich, die Verbindungen von Mn^{2+} würden relativ salzartig, ähnlich den Salzen von Calcium und Zink.

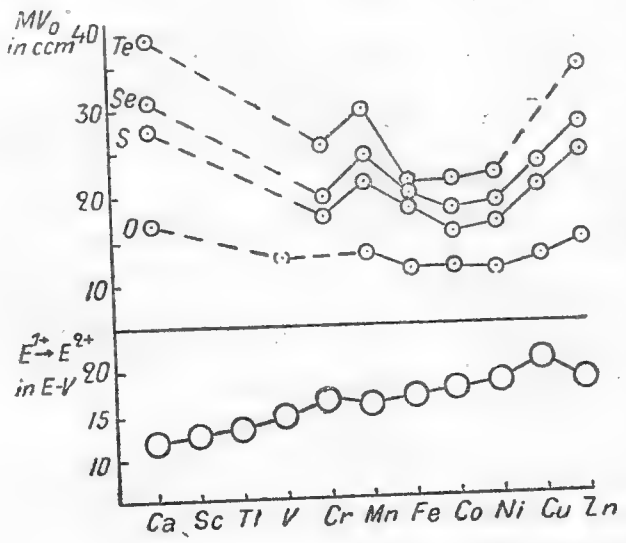


Bild 13.

Eben dies zeigt die Erfahrung (Bild 13). Man erkennt die raumchemische Sonderstellung des Manganoions, die Raummaxima der Manganochalkogenide, das Minimum der Ionisierungsspannungen bei Mn. Eine Deutung erfährt nunmehr auch die Sonderstellung des Mangans hinsichtlich der Kristallstruktur der Chalkogenide und hinsichtlich ihrer schwachen Färbung im Gegensatze zu dem metallischen Aussehen der Nachbarn.

Wie jede vergleichende Betrachtung der Elemente, so wurzelt oder gipfelt auch die Raumchemie in dem System, dessen Erkenntnis wir heute in dem Namen Mendeleev feiern.

Hannover,
Technische Hochschule,
Institut für anorganische Chemie.
Göttingen, Universität.

В. Бильц
(Ганновер-Гёттинген)

ОБЪЕМНО-ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ХИМИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

В состоянии идеальных газов сравнимые массы любых веществ занимают, согласно законам Бойля и Гей-Люссака, одинаковые объемы. Объем, занимаемый жидкими телами, может быть во многих случаях изображен, на основании правила Коппа, аддитивно в виде суммы некоторых частичных величин, характерных для составных частей этих веществ. Что же касается объема, занимаемого твердыми веществами — вопроса, неоднократно обсуждавшегося за последние 100 лет, то и для них была постулирована — в частности Шрёдером — некоторая аддитивность. Однако, аддитивность эта становилась все менее вероятной, а вместе с тем и сам постулат все менее убедительным, чем подробнее было изучаемо строение твердых тел, особенно кристаллов, как это имело место после открытий Рёнтгена и Лауэ. Ибо в модели строения кристаллов, построенной из жестких шаров, решительное влияние на занимаемый ею объем оказывает плотность упаковки, а никак не сумма индивидуальных констант компонентов.

В последующем изложении нам придется рассмотреть два вопроса:

I. Из опытов вытекает некоторый объемный закон, сводящийся — при принципиальном отказе от какого-либо учета определенного геометрического порядка, т. е. модели структуры — к следующей формулировке: объем, занимаемый твердым телом, может быть приближенно выражен в виде суммы отдельных инкрементов, находящихся в определенной связи с состоянием отдельных частичек вещества.

II. Основные положения этого приближенного закона необходимо сверить с данными структурной химии кристаллов.

Результаты моих исследований, равно как и таковых многочисленных моих сотрудников в области объемно-пространственной химии, изложены в книге „Объемно-пространственная химия твердых веществ“ (Raumchemie der festen Stoffe), только что появившейся в издательстве Л. Фосса в Лейпциге. Экземпляр этого труда я преподношу Академии Наук в знак признательности за лестное приглашение.

Эмпирическому выводу объемного закона для твердых тел следует предпослать несколько слов: во-первых, здесь — как и для газов и жид-

костей — необходимо выбрать надлежащую температуру для сравнения. В качестве таковой можно пользоваться абсолютным нулем. Во-вторых, не следует ожидать, чтобы молекулярные объемы были равны сумме атомных объемов, так как в химических соединениях атомы в большинстве случаев находятся в принципиально ином состоянии, чем в простых телах. Только в отдельных случаях наши инкременты будут в значительной степени приближаться к величинам атомных объемов. В-третьих, следует иметь в виду, что здесь мы в еще большей степени, чем в жидкостях и газах, нуждаемся в некотором отвлечении от реальных веществ к идеальным. Наконец, нам следует договориться о классификации твердых тел для наших целей. Так как наш принцип не нуждается в структурной модели, то возможно включить и стекла, и мы делим, таким образом, тела на:

А. Стекла.
Б. Интерметаллические соединения.
В. Органические соединения и неорганические аггрегаты молекул.
Г. Солеобразные вещества.

1. ЭМПИРИЧЕСКИЙ ВЫВОД ОБЪЕМНОГО ЗАКОНА

А. Стекла. Судя по всему, в стеклах следует допустить известную координацию частичек; но поскольку в расположении этих частичек отсутствуют элементы симметрии и периодичности, мы в праве ожидать, что стекла в этом отношении скорее всего будут примыкать к применимому для жидкостей правилу аддитивности Коппа. Проверка показала строгую аддитивность, если каждому компоненту стекла приписать свойственную ему пространственную протяженность (Raumbeanspruchung) в свободном состоянии. Я показываю это на рис. 1: при наличии аддитивности в отношении объемов составных частей объемы стекол (на диаграмме объем-состав) приходятся на прямую, соединяющую объемы чистых компонентов. Мы можем в этом случае для очень многих стекол рассчитать удельные объемы или плотности, если известен состав стекол (табл. 1). Возникает вопрос, почему же до сих пор объемы стекол не

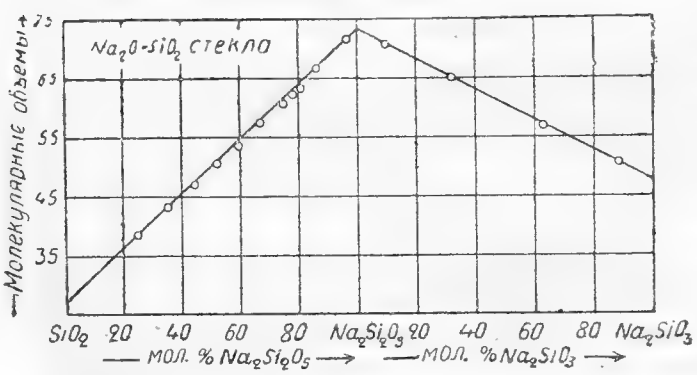


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

Четверные стекла

№	Состав в весовых процентах				Плотность	
	$Na_2Si_2O_5$	$K_2Si_4O_9$	$CaSiO_3$	SiO_2	вычисленная	найденная
170 A	23.1	42.5	7.4	26.7	2.41	2.42
B	22.3	41.0	14.2	22.2	2.44	2.45
C	21.6	39.7	20.6	17.9	2.48	2.49
D	20.9	38.4	26.6	13.8	2.51	2.52
E	19.6	38.0	37.5	5.1	2.57	2.59
		$BaSi_2O_5$				
36	44.2	5.7	37.0	12.6	2.64	2.64
38	45.0	16.7	23.3	14.4	2.70	2.70
40	44.5	26.7	11.6	16.8	2.73	2.73
42	44.0	37.1	—	18.4	2.78	2.79

рассчитывались подобным образом? Решающим моментом в этом вопросе является нахождение надлежащего координационного или химического соотношения между компонентами стекол. Мы выбрали то соотношение, которое дано диаграммами состояния для кристаллов, и добились благодаря этому удачных объемно-химических результатов. Оказалось, напр., что в кислых калиевых стеклах наивысшим по содержанию SiO_2 соединением является $K_2Si_4O_9$, в кислых натриевых стеклах — $Na_2Si_2O_5$, что за последнее время было подтверждено и другими авторами, в частности Турнером.

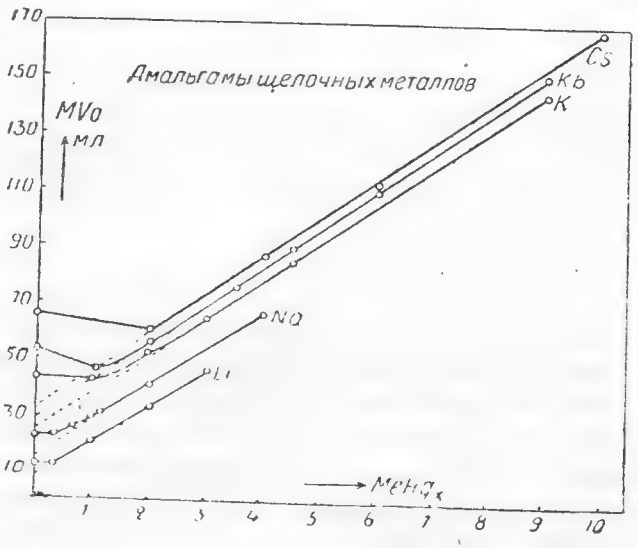


Рис. 2.

Б. Интерметаллические соединения. При соединении металлов между собою в большинстве случаев наблюдается сокращение объема. Правда, во многих случаях это сжатие очень мало (табл. 2), как это, например,

ТАБЛИЦА 2

Взаимные соединения благородных металлов

	Молекулярный объем		Сжатие в процентах
	найденный	вычисленный	
Cu_3Au	31.5	31.2	—1
Cu_2Be	18.7	18.9	+1
Cu_5Zn_8	103.5	106.4	+3
Cu_3Al	29.6	31.0	+4
Cu_3Pd	29.9	29.9	±0
$AgZn$	18.7	19.0	+1.5
Ag_2Al	29.6	30.2	+2
Ag_3Sn	43.6	46.4	+6
$AgPt$	18.1	19.1	+5
$AuZn_3$	36.3	36.8	+1.5
Au_2Pb	38.0	38.1	±0
Zn_7Fe	69.0	69.4	+0.5
WFe_2	22.5	23.6	+5

ТАБЛИЦА 3

Взаимные соединения неблагородных металлов

	Молекулярный объем		Δ % суммы атомных объемов
	найденный	вычисленный	
Li_3Hg	38.2	51.5	+25
$NaHg$	29.6	36.6	+19
KHg_2	53.1	70.9	+25
$RbHg_6$	110.8	135.6	+22
$CsHg_{10}$	168.4	203.4	+17
$NaCd_5$	80.2	86.3	+ 7
Na_2Sn	51.3	61.6	+17
$NaPb_3$	68.3	76.5	+11
$CaCu_4$	46.9	53.7	+13
$CaAg_3$	48.8	56.0	+13
Sr_3Ag_5	122	150.2	+19
Ba_3Ag_2	89.4	105.0	+15
$CaZn_4$	54.6	61.2	+11
$CaCd_3$	58.6	63.7	+ 8
Ca_2Pb	54.1	69.1	+22
$SrPb_3$	73.5	86.9	+15

имеет место для благородных металлов с малыми атомными радиусами. В этом случае мы имеем, следовательно, в значительной степени аддитивность атомных объемов. В других комбинациях из двух металлов об аддитивности атомных объемов не может быть и речи (табл. 3). Но следует иметь в виду два обстоятельства: во-первых, компоненты этих сплавов имеют одну вещественную и пространственную особенность — оба они являются менее благородными металлами с большими атомными радиусами; во-вторых, аддитивность атомных объемов хотя и не наблюдается, но зато имеется аддитивность ионных инкрементов. Геометрически это можно проверить, изучая диаграммы молекулярного объема и состава. Объемы амальгам щелочных металлов, например, определяются пучком параллельных линий, изображающих объем как функцию содержания ртути (рис. 2).

Доказанная этим аддитивность может быть использована для расчетов; на таблице 4 приведены инкременты для нескольких сплавов кальция. Независимо от количественного изменения состава и в значительной степени независимо от качества другого компонента объемный инкремент кальция равен во всех случаях 19. Эти инкременты лежат между объемами атомов и ионов, поэтому, в объемно-химическом смысле, мы можем в этом случае назвать состояние металлических атомов „полуионным состоянием". Объемно-химическое поведение неблагородных металлов с большими атомными радиусами может быть объяснено, если учесть роль объема внешней электронной оболочки металла при образовании интерметаллической связи. Указанные выше металлы обладают очень большим объемом внешней электронной оболочки (разность между атомным объемом и ионным объемом) и — как было найдено на опыте — значительной сжимаемостью (табл. 5). Сокращение объема в случае образования сплава происходит в тем большей степени, чем больше объем внешних электронных оболочек у компонентов и чем больше сжимаемость; тем больше оказывается также и внутреннее давление в соединении. Полученный нами результат сводится, таким образом, к следующему: а) мы в состоянии приближенно вычислить объемы сплавов; б) сокращение объема в случае образования сплавов находится в связи с механической сжимаемостью компонентов; в) в случае сплавов между неблагородными металлами

ТАБЛИЦА 4

Инкременты в сплавах кальция с другими металлами (Me)

Соединение	Инкремент Ca	Инкремент Me
Au_4Ca . .	19.6	9.7
Au_3Ca . .	19.5	9.7
Au_2Ca . .	19.5	9.7
$AuCa_{1,23}$.	19.4	9.9
$AuCa_{1,97}$.	(19.7)	—
Ag_4Ca . .	18.6	10.1
Ag_3Ca . .	18.5	10.1
Ag_2Ca . .	18.7	10.2
$AgCa$ . .	18.5	10.1
Pb_3Ca . .	18.5	17.0
$PbCa$ . .	18.4	17.0
$PbCa_2$ . .	18.6	17.4
$Zn_{10}Ca$. }	19.7	8.7
Zn_4Ca . . }		
Tl_3Ca . . }	18.1	15.9
$TlCa$ . . }		
Среднее .	19	
Атомный объем .	25.6	
Ионный объем .	6.5	

ТАБЛИЦА 5

Объемы электронных оболочек и сжимаемость

	Cs	Rb	K	Na	Ba	Li	Sr	Ca	Mg	Cd	Zn	Cu	Ag
V_E . . .	40	33	27	16	>11	11	11	9.5	6	3.5	3	2	1
$\beta . 10^6$ . .	65	4	31	15	10	8.8	8.3	5.6	2.8	2.1	1.7	0.7	1.0

с большими атомными радиусами и более благородными металлами мы в объемно-химическом смысле имеем особое состояние материальных частичек, которые мы определяем словом „полуионы".

Возникает, с одной стороны, требование определить — в объемно-химическом отношении — пределы постоянства подобных инкрементов в металлических соединениях с помощью более чувствительных методов наблюдения; с другой же стороны возникает и чисто физический вопрос, имеются ли в отношении механической сжимаемости какие-либо границы, и где они лежат в таком случае. Здесь следует также учесть и космические явления, говорящие о существовании высокосгущенной материи.

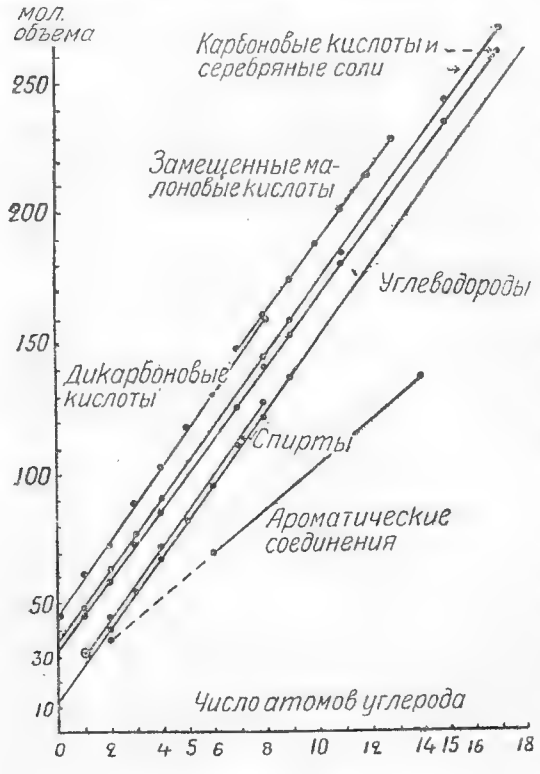


Рис. 3.

В. Органические соединения и неорганические молекулярные аггрегаты. Справедливость закона о параллельных линиях, а с ним и объемной аддитивности, доказана, согласно рис. 3, для нескольких гомологических рядов. Ароматические соединения не обнаруживают этих свойств, подтверждая этим то особое положение, которое они занимают среди органических соединений. Мы можем, однако, легко представить пространственную протяженность этих веществ в смысле Кекуле, принимая некоторый инкремент для двойной связи. Таким образом для органических веществ определяющими оказываются лишь очень немногие объемные инкременты, с помощью которых удается (при одновременном учете характера связи кислорода) рассчитать с достаточным приближением объемы (табл. 6). Если спросить себя, почему же нельзя было раньше додуматься до такого простого решения, то придется ответить, что основной причиной в данном случае является отсутствие подходящих методов измерения при очень низких температурах; подобные измерения были произведены лишь в самые последние годы.

К органическим веществам в смысле аддитивности примыкают неорганические комплексные соединения. Так, например, объем NH_3

ТАБЛИЦА 6

Органические соединения

Инкременты:				
	C	0.77	O″	12.1
	H	6.45	O′	10.5
	I	8.6	O″O′	2 × 11.6

	MV_0: найденный	MV_0: вычисленный
Углеводороды		
C_2H_6	40.0	40.3
C_3H_8	54.6	53.9
C_9H_{20}	136.1	136.0
Бензол	69.3	69.3
Нафталин	102.4	102.6
Антрацен	135.8	135.9
Одноосновные кислоты		
$C_2H_4O_2$	44.7	44.1
$C_5H_{10}O_2$	85.5	85.1
$C_{18}H_{36}O_2$	260.0	262.8
Уксусный альдегид	38.3	39.4
Бензойный альдегид	82.4	82.2
Этиловый спирт	44.7	44.3
Клетчатка	104	102

ТАБЛИЦА 7

Мол. объем аммиака в аммиакатах

	Объем аммиака
$CaCl_2,NH_3$	19.88
$CaCl_2,2NH_3$	19.39
$CaCl_2,4NH_3$	19.66
$CaCl_2,6NH_3$	19.63
NH_3 при 0°	19.6

ТАБЛИЦА 8

Некоторые ионные инкременты

H^{1+} 0				H^{1-} 11
Li^{1+} 1.5	Be^{2+} 0	B^{3+} 0	O^{2-} 11	F^{1-} 9.5
Na^{1+} 6.5	Mg^{2+} 2	Al^{3+} 0	S^{2-} 29	Cl^{1-} 20
K^{1+} 16	Ca^{2} 6.5^{+}	Sc^{3+} 2	Se^{2-} (32)	Br^{1-} 25
Rb^{1+} 20	Sr^{2+} 11	Y^{3+} 6	Te^{2-} (40)	I^{1-} 34
Cs^{1+} 26	Ba^{2+} 16	La^{3+} 8		

во многих (не всех) комплексных соединениях очень близко подходит к объему свободного аммиака при нулевой температуре (табл. 7).

На рис. 4 на примере галогенидов IV группы показаны неорганические молекулярные аггрегаты. Все они были отнесены в данном случае к молярному объему галогенида калия. При строгой аддитивности можно было бы и здесь ожидать пучка параллельных линий. Вместо этого во многих случаях имеется лишь „линейность", так называемое линейное отношение. Все же чрезвычайно характерной является объемно-химическая сравнимость типичных солей (галогениды калия) с несолеобразными веществами (галогениды элементов IV группы). Правда, это не всегда имеет место, как это доказывает весьма поучительный пример галогенида алюминия, где в пределах одного и того же ряда характер резко меняется: $AlCl_3$ солеобразное ионно-координационное соединение, тогда как $AlBr_3$ и AlI_3 образуют молекулярные решетки.

Г. Солеобразные вещества. Для объемов различных солей рубидия и калия на рис. 5 мы видим линейность, но отнюдь не параллелизм.

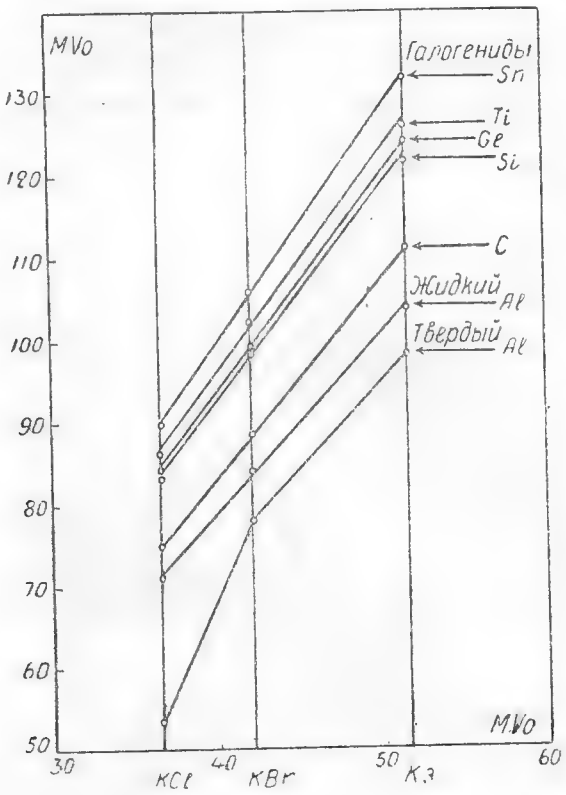


Рис. 4.

Я приступил, совместно с В. Клеммом, к составлению сводки для всех доступных неорганических солеобразных веществ и молекулярных аггрегатов с тем, чтобы статистически определить те объемы, которые приходятся на долю ионов. Сводка ряда подобных инкрементов дана на табл. 8. При этом можно заметить некоторое — отчасти лишь незначительное — изменение в зависимости от заряда другого компонента: Br^{-1} заполняет пространство в случае соединения с M^{+1} несколько большее, чем при соединении с M^{+3}. Но по существу мы находим весьма значительные колебания способности к заполнению пространства при изменении заряда самого иона, так как в основном внешние элек-

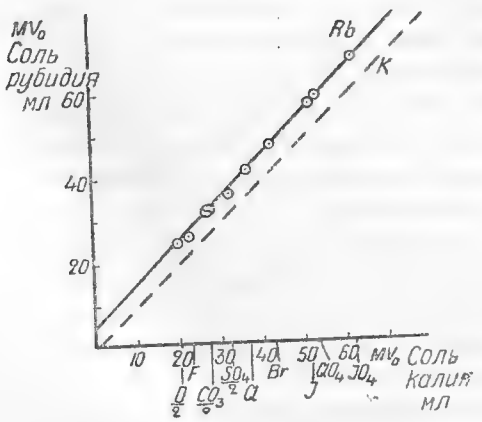


Рис. 5.

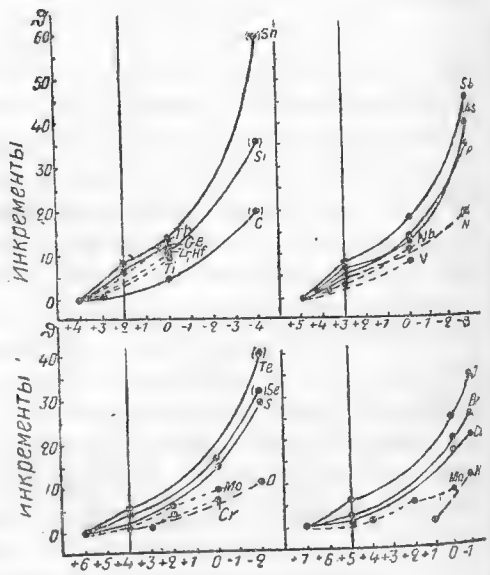


Рис. 6.

троны являются тем фактором, которым определяется объем. Зависимость между величиною инкремента и величиною заряда показана на рис. 6. Заряду 0 соответствуют атомные объемы. При большом положительном заряде инкременты принимают малые, а при некоторых условиях и ничтожно-малые величины (ср. рис. 5 для катионов с большими зарядами); при большом отрицательном заряде (например, I^{1-}) инкременты принимают при некоторых условиях очень большие значения.

Мы познакомимся ниже с несколькими примерами, показывающими, до какой степени суммирование наших ионных инкрементов способно отражать поведение истинных солей. Сперва разберем особенно простой случай так называемой равнообъемности: если заполнение пространства одним компонентом практически равно нулю, то объем вещества определяется только пространственной протяженностью другого компонента и равен последней. Так обстоит дело у очень многих окислов с малыми катионами и у очень многих анионов кислородных кислот с малой центральной частичкою (табл. 9). Объем этих веществ определяется одним только кислородом.

ТАБЛИЦА 9

Молекулярные объемы окислов и анионов кислородных кислот

MO_2		M_xO_3		M_xO_4		M_2O_5		M_2O_6	M_2O_7	
SiO_2	22.7	V_2O_3	29.6	Fe_3O_4	44.5	P_2O_5	59.3	$S_2O_6^{2-}$ **69**	$P_2O_7^{4-}$	~73
ZrO_2	22.0	Cr_2O_3	29.0	RuO_4	47.0	V_2O_5	53.7	Инкремент кислорода:	$Cr_2O_7^{4-}$	~75
HfO_2	21.8	SO_3	33.6	OsO_4	46	Nb_2O_5	60.0	$6 \times 11 =$ **66**	Среднее	**~74**
SnO_2	21.6	TeO_3	34	SiO_4^{4-}	40.5	Ta_2O_5	55.3		Инкремент кислорода:	
SbO_2	20.0	CrO_3	33.5	PO_4^{3-}	39	Mo_2O_5	56.5		$7 \times 11 =$	**77**
NbO_2	20.4	MoO_3	30.1	AsO_4^{3-}	42	W_2O_5	53.5			
TaO_2	23.1	WO_3	31.2	SO_4^{2-}	39	$Si_2O_5^{2-}$	57			
MoO_2	20.0	ReO_3	31.5	CrO_4^{2-}	41	Среднее	**56**			
WO_2	19.8	Fe_2O_3	30.3	SeO_4^{2-}	41	Инкремент кислорода:				
Среднее	**21**	Rh_2O_3	30.9	MoO_4^{2-}	43	$5 \times 11 =$	**55**			
Инкремент кислорода:		SiO_3^{2-}	33	ClO_4^{1-}	40.5					
$2 \times 11 =$	**22**	PO_3^{1-}	33.5	IO_4^{1-}	45.5					
		ClO_3^{1-}	33	ReO_4^{1-}	41					
		Среднее	**32**	Среднее	**42**					
		Инкремент кислорода:		Инкремент кислорода:						
		$3 \times 11 =$	**33**	$4 \times 11 =$	**44**					

II. СОПОСТАВЛЕНИЕ ОБЪЕМНО-ХИМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ С НАБЛЮДЕНИЯМИ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ КРИСТАЛЛОВ

а) Для сравнения структур рассмотрим сначала особенности, существующие в этом отношении в случае равнообъемности. Модель (рис. 7) показывает исчезновение малых частичек в промежутках между более крупными.

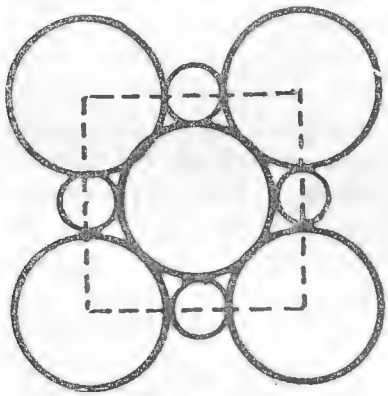


Рис. 7.

Это исчезновение совершается иногда за счет поддающихся сжатию составных частей решетки. На многих примерах и помощью очень точных измерений удалось доказать, что многим гексамминам с трехвалентной, а также двухвалентной центральной частичкою свойственна в значительной степени равнообъемность. Если сравнить $[Co^{II}(NH_3)_6]I_2$ с равнообъемным $[Co^{III}(NH_3)_6]I_3$, то на первый взгляд кажется, будто в последнем пропадает третий ион иода. Анализ структуры, проведенный К. Мейзелем, показал, что третий ион иода помещается центрально и на средине ребра между NH_3-октаэдрами, электростатическое сжатие которых в ионе $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ превосходит сжатие в ионе $[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}$ (рис. 8).

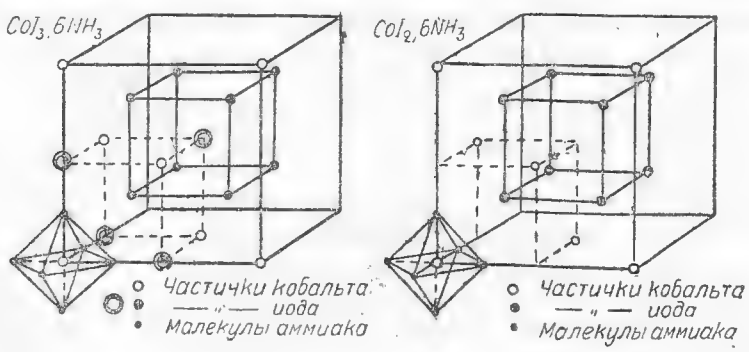


Рис. 8.

б) Возникает вопрос: не осуществлены ли в природе структуры, теоретически мыслимые, — с максимальным или минимальным заполнением пространства, делающие всякие объемные расчеты путем суммирования универсальных ионных инкрементов призрачными? В частности, не исключают ли уже заранее подобные объемные расчеты наличие в природе полиморфных видоизменений, имеющих различные объемы? Ответ гласит: объемная химия оперирует величинами, средними между объемами полиморфных видоизменений. Устойчивых структур с плотным заполнением пространства

в природе не существует. В данном случае применим естественный принцип строения, формулируемый теоремой предпочтительных объемов: из всех теоретически мыслимых строений и упаковок реальное воплощение получают лишь те, объемы которых возможно полнее удовлетворяют аддитивности, следовательно объемы которых „предпочтительны" в этом смысле.

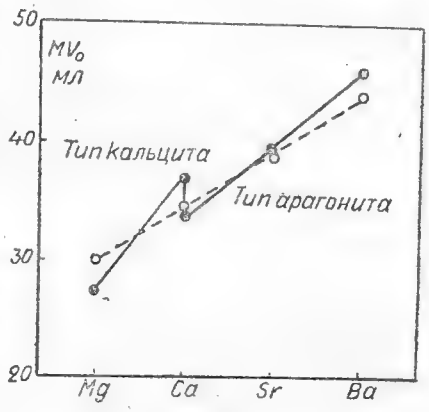


Рис. 9.

Примеры:

а) Устранение крайних случаев заполнения пространства осуществляется путем изменения типа пространственных решеток. В периоде естественной системы элементов, включающем литий, можно было бы с точки зрения физики отдельных атомов ожидать все возрастающего уменьшения объема по мере увеличения заряда ядра. В природе переход совершается через бериллий к бору и алмазу (с наименьшим из всех элементов атомным объемом). Однако, самого крайнего случая — по отношению к плотности массы у азота — природа всячески избегает. В азоте она образует аггрегаты молекул, т. е. максимально-плотное соединение двух атомов в виде молекулы, но одновременно чрезвычайно непрочную упаковку этих пар. В следующем периоде переход от координационной решетки к молекулярной падает на фосфор и серу. В местах перехода тип решетки меняется, и даже у одного и того же элемента (появление полиморфизма).

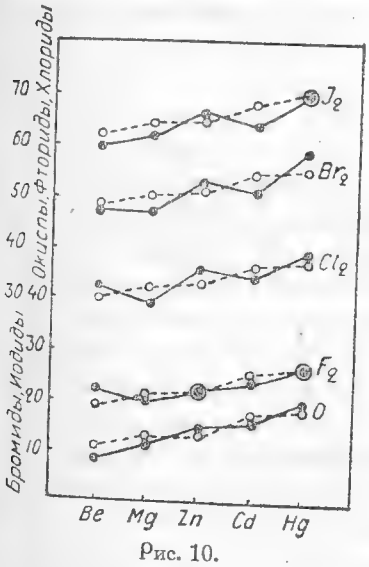


Рис. 10.

б) Устранение самых крайних случаев объемной протяженности путем изменения типа решетки, связанного часто в точках перехода с полиморфизмом, мы находим в морфотропных рядах. Классическим примером является ряд кальцита — арагонита (рис. 9). Пунктирная линия характеризует объемы, ожидаемые как нормальные в результате суммирования инкрементов; сплошная линия соединяет наблюдаемые объемы. В пределах изоморфных частей ряда объемная протяженность уклоняется все больше от нормальной величины. В углестронциевой соли

типа кальцита это отступление очень значительно. Природа решает в данном случае вопрос путем выбора наиболее экономной упаковки по типу арагонита. Таким образом полиморфизм отнюдь не приводит требования аддитивности к абсурду, как это полагали, а скорее проявляет себя в пользу его. Частая перемена структуры в пределах морфотропного ряда ведет к колебаниям (рис. 10), как это наблюдается в окислах и галогенидах элементов нечетной подгруппы II группы.

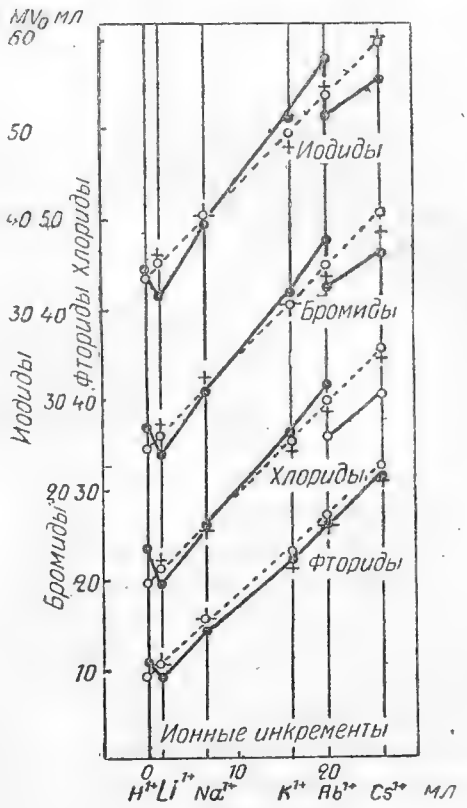


Рис. 11.

Наконец, на рис. 11 показаны еще троякого рода особенности у галогенидов щелочных металлов и водорода: во-первых, изменение типа решетки в тех случаях, когда составленные из них изоморфные ряды (с прогрессивно-возрастающими количествами одного из компонентов) дают для объемов величины, далеко превышающие суммы средних инкрементов, что имеет, например, место у RbCl, RbBr, RbI. Во-вторых, изменение типа аггрегатов в тех случаях, когда указанные выше изоморфные ряды приводили бы к новообразованиям, слишком малым по своему объему, именно у галогеноводородов: ионно-координационные решетки уступают место молекулярным решеткам. В-третьих, реальные значения для сумм инкрементов, определяющие пунктирные средние линии: дело в том, что там мы имеем вещества, лишенные структуры, объемы переохлажденных расплавов галогенидов щелочных металлов. В смысле объемно-химическом, но отнюдь не в энергетическом, это состояние является следовательно „предпочтительным“.

Остается еще рассмотреть два вопроса: 1) вопрос о постоянстве объемной аддитивности по сравнению с аддитивностью атомных радиусов и 2) вопрос о физическом значении наших инкрементов и об их отношении к периодической системе.

Объемная аддитивность и аддитивность атомных радиусов. Вспомним картину, представляемую поперечным сечением модели кристалла, построенной из твердых шаров. Руководствуясь пред-

варительными опытами Брэггов, В. М. Гольдшмидт разделил расстояния между центрами тяжести частичек кристаллов на две части, которым приписывал смысл атомных радиусов; таковые — на ряду с зарядами и характером координации — являются одной из характерных величин для частичек и применяются с большим успехом в учении о структуре кристаллов.

Цахариасен еще более уточнил расчеты радиусов, приняв во внимание заряд частичек и фактор отталкивания между ними.

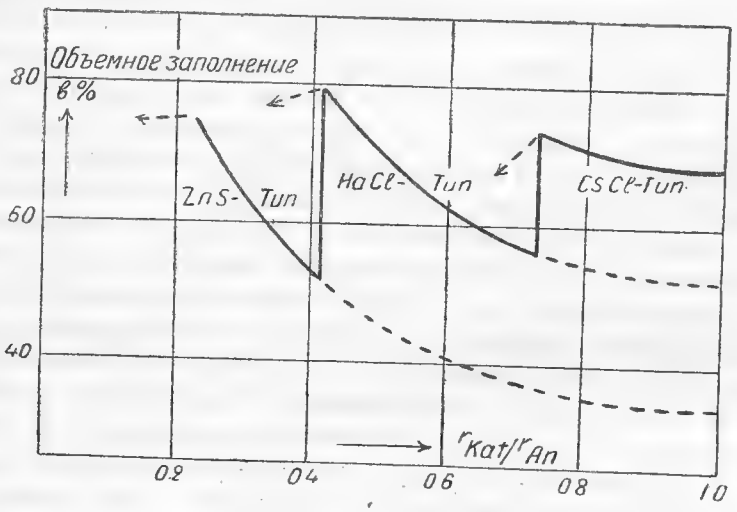


Рис. 12.

Можно показать, что в общем линейная аддитивность и объемная аддитивность взаимно исключают друг друга. Опыт же показал, что и то и другое положение полезны для передачи действительности. Как согласовать эти противоположности между собою?

а) Мы вычисляем объемы в теоретических моделях, построенных из шариков по принципу Гольдшмидта, т. е. для максимальных возможных координационных чисел при соприкосновении анионов с катионами, и учитываем изменение типа решетки в случае превышения определенных отношений между величинами участвующих шаров (т. е. отношений их радиусов). Тогда для простейшего случая получается рис. 12. В решетках типа ZnS объем в верхнем предельном случае рисунка был бы на 75% заполнен массою шаров, а в нижнем предельном случае лишь на 34%. Объемная аддитивность требовала бы во всех случаях одинакового заполнения пространства, но легко убедиться, что тип ZnS в действительности уже при нижнем пределе в 52% уступает место типу NaCl, а последний — типу CsCl. Таким образом, мы здесь на модели снова встречаемся с известным уже нам уклонением от крайних случаев в отношении объемной протяженности. Изменение типа решетки, требуемое отношениями между радиусами, регулирует в то же время и заполнение пространства.

б) Положение об объемной аддитивности и аддитивности размеров радиусов атомов в различной степени справедливо в применении к различным типам веществ. Для стекол, металлов, органических веществ, молекулярных аггрегатов применимо преимущественно положение об объемах. Для солеобразных же веществ, в особенности таких, ионы которых мы могли бы назвать „жесткими“ (F^{1-} „жесткий“, H^{1-} „мягкий“ ион), закон о радиальной аддитивности иногда лучше отвечает действительности.

в) Оба положения — приближенные, описывают реальную природу с различных сторон и с различным успехом. Для пояснения выберем пример галогенидов щелочных металлов, т. е. истинных солей (табл. 10) — пример, особенно благоприятный для положения об аддитивности радиусов. Разности между горизонтальными и вертикальными рядами должны были бы в случае аддитивности оставаться постоянными. В действительности же они не постоянны ни в линейной (разности расстояний между частичками изменяются в известном направлении), ни в кубической протяженности: разности кубов расстояний между частичками идут в противоположном направлении по сравнению с разностями в линейной протяженности; последнее обстоятельство представляется особенно характерным для наблюдаемых в действительности расхождений.

Если бы мы хотели сравнить между собою величины наблюдаемых в каждом отдельном случае расхождений, то нельзя для этой цели брать самые ряды разностей, так как размерности их различны. Сравнение может быть проводимо лишь для геометрически сходных решеток. Если через λ обозначим отклонение разностей от постоянной величины в линейной, а через $\varkappa$ — то же отклонение в кубической протяженности, то:

$3(\lambda)\, x_v^2 = \varkappa$: линейный и кубический расчеты дают в числовом отношении одинаково ошибочные результаты для аддитивности.

$3(\lambda)\, x_v^2 < \varkappa$: линейный расчет дает для аддитивности лучшие результаты.

$3(\lambda)\, x_v^2 > \varkappa$: кубический расчет дает для аддитивности более хорошие результаты.

Легко убедиться, что в приведенные выше условия входит величина x_v — абсолютное значение некоторой величины, служащей для сравнения линейной протяженности. Из шести возможных комбинаций, представленных на табл. 11, лишь одна дает лучшие результаты для кубической аддитивности.

Чтобы показать, как эти вопросы разрешаются на практике, были определены молекулярные объемы нескольких галогенидов щелочных металлов, сначала по наиболее точным в настоящее время условиям расчета радиусов по Цахариасену, а затем суммированием объемных инкрементов. Оба результата сравнивались после этого с опытными данными (табл. 11), причем оказалось, что метод Цахариасена, более

ТАБЛИЦА 10

Расстояния между частичками и кубы этих расстояний

Расстояния между частичками в Å (по В. М. Гольдшмидту)

	F		Cl		Br		I
Li	[2.020]	0.546	[2.566]	0.179	[2.745]	0.280	[3.025]
	0.290		0.248		0.236		0.206
Na	[2.310]	0.504	[2.814]	0.167	[2.981]	0.250	[3.231]
	0.354		0.325		0.312		0.294
K	[2.664]	0.475	[3.139]	0.154	[3.293]	0.232	[3.525]

Кубы расстояний между частичками Å³

Li	[8.24]	8.66	[16.90]	3.78	[20.68]	7.00	[27.68]
	4.09		5.38		5.81		6.05
Na	[12.33]	9.95	[22.28]	4.21	[26.49]	7.24	[33.73]
	6.58		8.65		9.22		10.07
K	[18.91]	12.02	[30.93]	4.78	[35.71]	8.09	[43.80]

ТАБЛИЦА 11

Молекулярные объемы галогенидов щелочных металлов

	F		Cl		Br		I		
	MV_0	Δ	MV_0	Δ	MV_0	Δ	MV_0	Δ	
Li	9.6	0.0	19.8	+0.1	25.0	—0.7	34.7	—3.0	Ц
	[9.6]		[19.9]		24.3		31.7		
	11.0	—1.4	21.5	—1.6	26.5	—2.2	35.5	—3.8	и
Na . . .	14.6	+0.1	25.6	+0.7	29.9	+1.3	37.3	+2.5	Ц
	[14.7]		[26.3]		[31.2]		[39.8]		
	16.0	—1.3	26.5	—0.2	31.5	—0.3	40.5	—0.7	и
K	22.3	+0.2	36.6	0.0	42.0	—0.1	51.3	+0.3	Ц
	[22.5]		[36.6]		[42.1]		[51.6]		
	25.5	—3.0	36.0	+0.6	41.0	+1.1	50.0	+1.6	и

Ц — по Цахариасену; и — по инкрементам.

строгий в своих предпосылках, является гораздо лучшим. Но даже в этом, особенно неблагоприятном, случае пользование объемными инкрементами отнюдь не может быть признано совершенно непригодным.

Это ведет к последнему вопросу о физическом значении объемных инкрементов.

Если бы мы имели уравнение состояния для твердых тел, дающее в то же время ответ и на вопрос о заполнении пространства, то такое уравнение должно было бы исходить из отношений системы, состоящей из ядер и электронов. С зарядом первых и объемной протяженностью вторых мы уже встретились как с решающими факторами качественной стороны. Подобного уравнения состояния мы, однако, не имеем и вынуждены поэтому довольствоваться приближенными положениями. Из них положение о радиусах может быть наглядно представлено моделью. Если бы мы хотели представить моделью также и положение об объемах, то частичкам можно было бы в этом случае приписать постоянный объем, но вместе с тем и способность пластической деформации и произвольного приспособления. Объемные инкременты охватывали бы, таким образом, по сравнению с объемами шаров, также и сопряженную с ними часть промежутков. Физический смысл инкрементов раскрывается, однако, независимо от всякой модели и помимо той практической пользы, которая связана с применением этого понятия, если величины инкрементов привести надлежащим образом в согласование с физической природою отдельных частичек, а тем самым и с периодической системою. Мы в состоянии, подобно кривой атомных объемов, вычертить также и кривую инкрементов в ее характерных вариантах. Пример тому, как объемно-химические свойства во всех своих тонкостях следуют физике атомов отдельных элементов в порядке периодической системы, мы имеем в первом ряде переходных элементов, группирующихся вокруг марганца, в так называемых манганидах. На рис. 13 показано расположение электронов на уровне *M* двухвалентных положительных манганидов. Внешние оболочки закончены

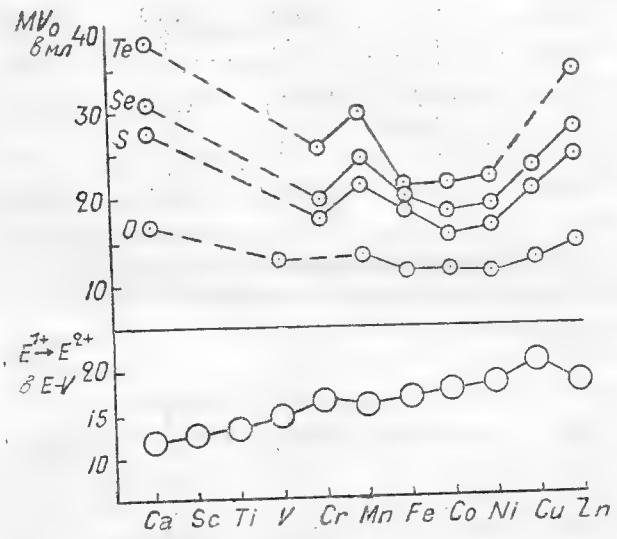


Рис. 13.

при Ca^{2+} и Zn^{2+}. Промежуточные элементы должны подвергнуться — вследствие увеличившегося действия внутриатомного поля, соответственно не нейтрализуемого присоединением электронов в более высоких уровнях, — в общем сжатию, как это и имеет место у лантанидов. Эти ряды следует, однако, подвергнуть дальнейшему подразделению. Для присоединения 10 электронов имеются 5 возможных орбит, из которых каждая может быть использована двояко из-за двойного знака спина. В случае простого помещения на оболочку M_{III}, таковая заполняется электростатически симметрично (на половину заполнена у Mn^{2+} с 5 внешними электронами); в случае двойного заполнения — также и магнитно-симметрично (полное заполнение при Zn^{2+} 10 внешними электронами). Следовательно, при Mn^{2+} сокращение объема у манганидов должно уменьшиться; ион Mn^{2+} становится сходным с Ca^{2+} и Zn^{2+}, а соединения Mn^{2+} должны приобрести до некоторой степени характер солей, сходный с солями кальция и цинка.

ТАБЛИЦА 12

Распределение электронов в ионах элементов 20—30

	K, L	M_I	M_{II}	M_{III}
Ca^{2+}	10	2	6	
Sc^{2+} . .	10	2	6	1
Ti^{2+} . .	10	2	6	2
V^{2+} . .	10	2	6	3
Cr^{2+} . .	10	2	6	4
Mn^{2+} . .	10	2	6	5
Fe^{2+} . .	10	2	6	6
Co^{2+} . .	10	2	6	7
Ni^{2+} . .	10	2	6	8
Cu^{2+} . .	10	2	6	9
Zn^{2+} . .	10	2	6	10

Это подтверждается и данными наблюдений (табл. 12), указывающими на особое положение, занимаемое в объемно-химическом отношении ионом марганца; они показывают далее, что максимумы объемов принадлежат сплавам марганца с медью, а минимум ионизационного потенциала — марганцу. Некоторое объяснение получает также то особое положение, которое марганец занимает в отношении кристаллической структуры халкогенидов и в отношении их слабой окраски — в отличие от металлического вида соседних элементов.

Как и во всяком сравнительном рассмотрении элементов, корни объемной химии лежат в системе, познание которой тесно связано с празднуемым нами сегодня именем Менделеева.

Проф. А. К. Болдырев

АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ В КРИСТАЛЛАХ

I. Относительные атомные объемы по Лотару Мейеру

Целью моего доклада является изложить основные положения и выводы современного учения об ионных и атомных радиусах кристаллов Это учение целиком построено на рентгенометрических исследованиях кристаллов, и потому оно развилось в самое последнее время, примерно в течение последних 10—15 лет; но вопрос об атомных объемах в твердых телах возник гораздо раньше. В период создания Менделеевской системы немецкий химик Лотар Мейер занимался вычислением относительных объемов атомов с целью доказать периодичность свойств химических элементов в зависимости от их атомных весов. Аудитории, здесь присутствующей, конечно, известна кривая относительных атомных объемов Лотара Мейера с максимумами для щелочных металлов и с минимумами для B, Al и для тяжелых металлов. Атомные объемы, отложенные на этой кривой по ординатам, Лотар Мейер получил посредством деления атомного веса на удельный вес. Чередующиеся максимумы и минимумы кривой Лотара Мейера чрезвычайно наглядно подтверждали периодичность изменения атомных объемов с увеличением атомного веса элементов.

II. Первые сводки данных об эффективных атомных и ионных радиусах в кристаллах

Так обстояло дело до появления нового способа исследования кристаллов, а именно способа рентгенометрического. После открытия Лауе, т. е. после 1912 г., началось определение структуры кристаллов рентгенометрическим методом. Когда накопилось достаточно цифровых данных о межатомных расстояниях различных химических элементов в этих структурах, — Хёлл (1) впервые вычислил атомные объемы отдельных химических элементов по этим данным. Способ вычисления Хёлла заключался в том, что для данного элемента атомный объем находили из кристаллов этого элемента в чистом виде. По структуре кристаллов меди, например, легко определить расстояние между центрами атомов меди. Зная же расстояние между центрами двух атомов и принимая, что атомы эти, или

вернее объемы им приписываемые, имеют форму шаров, и считая, что шары эти касаются, нетрудно делением пополам этого расстояния установить радиус каждого из этих шаров. Эти вычисления Хёлла были затем пополнены для других элементов В. Л. Брэггом (2, 146). Так вычисленные атомные радиусы можно было бы использовать для вычисления атомных радиусов таких элементов, кристаллы которых не были известны, или кристаллическая структура которых не было еще изучена. Если для элемента А кристаллическая структура, а следовательно, и атомный радиус были известны, а для элемента В — нет, то для последнего атомный (или ионный) радиус можно было определить после изучения структуры какого-либо соединения A_mB_n и определения в ней межатомного расстояния А—В.

Переходя, таким образом, от одного соединения к другому, можно было получить целый ряд атомных радиусов для самых разнообразных элементов. Это вычисление, проделанное Брэггом, показало, что атомные радиусы одного и того же элемента, вычисленные из кристаллов элемента самого и из кристаллов разных его соединений, не являются постоянными. Значения одного и того же радиуса отличались нередко на очень большую величину. Сводка, которую сделал позднее американский рентгено-кристаллограф Вайкофф (3), показала, что в половине случаев возможны отклонения, достигающие 10—15% определяемых величин, но в половине случаев совпадения получались вполне удовлетворительные, иногда почти идеальные.

Радиусы атомов кристаллов, вычисленные Брэггом и другими исследователями, после того нанесенные на диаграмму, подобную диаграмме Лотара Мейера, показали, конечно, ту же периодичность (2), которая наблюдалась у Мейера. Однако, как я сказал, при этом для каждого элемента оказывалось необходимым установить несколько радиусов в зависимости от того, из каких соединений этот радиус получился. Причина таких отклонений была неясна в то время. Это было, примерно, в начале 20-х годов этого столетия.

III. Работы В. М. Гольдшмидта об атомных и ионных радиусах

Позднее в этой области начал публиковать свои работы В. М. Гольдшмидт (4, 5, 6, 7), и вот, главным образом, именно ему и обязаны мы наиболее полными сведениями об атомных и ионных радиусах и тем учением, которое теперь все эти сведения объединяет. Конечным результатом работ Гольдшмидта является таблица численных значений ионных и атомных радиусов (табл. 1), которая представлена мною графически на фиг. 1.

Мне, однако, хотелось бы не ограничиваться только конечными результатами Гольдшмидта, но несколько остановиться и на самой методике получения этих цифр, потому что этими цифрами сейчас довольно широко пользуются, и необходимо знать совершенно отчетливо, каким

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H							
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe, 27 Co, 28 Ni
5	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	
6	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Ma	44 Ru, 45 Rh, 46 Pd
7	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	
8	55 Cs	56 Ba	57–71 ЭРЗ	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os, 77 Ir, 78 Pt
9	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 Ab	
10	87 Vi	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U		

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Il
62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy
67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Cp

Фиг. 1. Эффективные размеры атомов и ионов в кристаллических структурах с координационным числом 6 (построена по цифрам В. М. Гольдшмидта, 1926).

Сплошные круги — нейтральные атомы.
Точечные „ — катионы.
Черточные „ — анионы.

Цифры на кругах означают валентность.
Увеличение в 100 000 000 раз (1 см = 1 Å).
Численные значения см. в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

ТАБЛИЦА 1

Атомные (без знака) и ионные (со знаком + или −) радиусы, найденные эмпирически (последние — в решетках типа NaCl, т. е. с координационным числом 6) В. М. Гольдшмидтом (1926—1931)

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII					
H^{1-}	1.54																		
Li	1.56	Be	1.05			C	0.77	N	0.71	O^{2-}	1.32	F^{1-}	1.33						
Li^{1+}	0.78	Be^{2+}	0.34			C^{4+}	$\leqslant 0.2$	N^{5+}	$<0.1-0.2$	O	0.60								
						Si^{4-}	1.98			S^{2-}	1.74	Cl^{1-}	1.81						
Na	1.86	Mg	1.62	Al	1.43	Si	1.13			S	1.04	Cl	1.07						
Na^{1+}	0.98	Mg^{2+}	0.78	Al^{3+}	0.57	Si^{4+}	0.39	P^{5+}	0.3—0.4	S^{6+}	0.34								
K	2.23	Ca	2.21	Sc	1.51	Ti	1.49	V	1.32	Cr	1.25	Mn	1.29	Fe	1.26	Co	1.25	Ni	1.24
								V^{3+}	0.65			Mn^{2+}	0.91	Fe^{2+}	0.83	Co^{2+}	0.82	Ni^{2+}	0.78
						Ti^{3+}	0.69	V^{4+}	0.61	Cr^{3+}	0.65	Mn^{3+}	0.70	Fe^{3+}	0.67				
K^{1+}	1.33	Ca^{2+}	1.06	Sc^{3+}	0.83	Ti^{4+}	0.64	V^{5+}	0.4			Mn^{4+}	0.52						
										Cr^{6+}	0.3—0.4								
Cu	1.27	Zn	1.33	Ga	1.33	Ge	1.22	As	1.16	Se^{2-}	1.91	Br^{1-}	1.96						
		Zn^{2+}	0.83	Ga^{3+}	0.62	Ge^{4+}	0.44	As^{3+}	0.69	Se	1.13	Br	1.19						
						Zr	1.62	Nb	1.43	Se^{6+}	0.3—0.4								
								Nb^{4+}	0.69	Mo	1.36			Ru	1.30	Rh	1.34	Pd	1.37
Rb^{1+}	1.49	Sr^{2+}	1.27	Y^{3+}	1.06	Zr^{4+}	0.87	Nb^{5+}	0.69	Mo^{4+}	0.63			Ru^{4+}	0.65	Rh^{3+}	0.68		
						Sn^{4-}	2.15												
Ag	1.44	Cd	1.49	In	1.45	Sn	1.40	Sb	1.34	Te^{2-}	2.11	I^{1-}	2.20						
Ag^{1+}	1.13	Cd^{2+}	1.03	In^{3+}	0.92	Sn^{4+}	0.74	Sb^{3+}	0.90	Te	1.33	I	1.36						
										Te^{4+}	0.89	I^{5+}	0.94						
				РЗЭ		Hf	1.65	Ta	1.42	W	1.37			Os	1.31	Ir	1.35	Pt	1.38
										W^{4+}	0.68			Os^{4+}	0.67	Ir^{4+}	0.66		
Cs^{1+}	1.65	Ba^{2+}	1.43																
						Pb^{4-}	2.15												
Au	1.44	Hg	1.49	Tl	1.99	Pb	1.74	Bi	1.46										
				Tl^{1+}	1.49	Pb^{2+}	1.32												
		Hg^{2+}	1.12	Tl^{3+}	1.05	Pb^{4+}	0.84												
						Th	1.82												
						Th^{4+}	1.10			U^{4+}	1.05								

РЗЭ, редкоземельные элементы:

			Ce	1.83															
La^{3+}	1.22	Ce^{3+}	1.18	Pr^{3+}	1.16	Nd^{3+}	1.15	Il^{3+}	?	Sm^{3+}	1.13	Eu^{3+}	1.13						
		Ce^{4+}	1.02	Pr^{4+}	1.00														
Gd^{3+}	1.11	Tb^{3+}	1.09	Dy^{3+}	1.07	Ho^{3+}	1.05	Er^{3+}	1.04	Tu^{3+}	1.04	Yb^{3+}	1.00	Cp^{3+}	0.99				
		Tb^{4+}	0.89																

образом эти цифры получены, насколько прочно можно обосновывать наши заключения и выводы из этих цифр.

В дальнейшем изложении мы: 1) на нескольких характерных примерах проследим подробно, как получены Гольдшмидтом цифры табл. 1; 2) постараемся разобраться, насколько объективны эти цифры; 3) рассмотрим некоторые детали табл. 1 и построенной по ней фиг. 1; и 4) изучим ряд следствий из табл. 1 и из построенной по ней фиг. 1, а также и следствия из учения об атомных и ионных радиусах вообще.

Следует оговориться с самого начала, что при изучении атомных и ионных радиусов кристаллов дело идет не о действительных атомных и ионных радиусах, а о так называемых кажущихся или эффективных. Фигурально их можно назвать радиусами сферы влияния атомов или ионов в том пространстве, которое занято данным кристаллом. Вычисления радиусов этих атомных сфер производятся, исходя из измеренных при определении кристаллической структуры, т. е. из найденных на опыте расстояний между атомами.

IV. Ход вычисления ионных радиусов В. М. Гольдшмидтом

Первый пример этого вычисления мы рассмотрим на ряде галоидных соединений щелочных металлов. Но предварительно надо остановиться вот на каком обстоятельстве.

На табл. 2 представлены межатомные расстояния для двух соединений — хлористого аммония и бромистого аммония. Они интересны тем, что они полиморфны, каждое из них кристаллизуется в решетках двух типов: хлористого натрия (фиг. 2) и хлористого цезия (фиг. 3). Расстояние между центрами тяжести группы NH_4 и атома галогена в табл. 2 приведены и для первого и для второго случая. Мы видим, что эти расстояния расходятся. Для структуры типа хлористого цезия межатомные расстояния в этом случае приблизительно на 3% больше, чем для структуры типа NaCl.

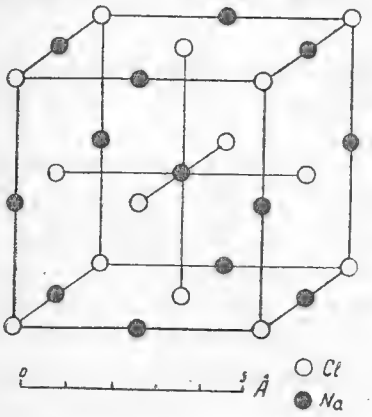
ТАБЛИЦА 2

Изменение межатомных расстояний при переходе от структуры типа CsCl к структуре типа NaCl

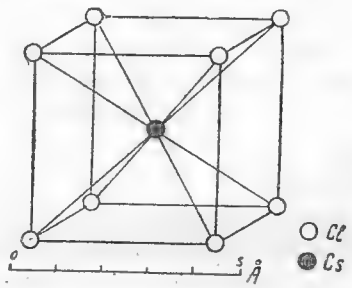
Расстояние	Тип CsCl	Тип NaCl		Δ при обыкн. темп.	
	при обыкн. темп.	при 250°	при обыкн. темп.		среднее
$NH_4 - Cl$	3.34 Å	3.27	3.24	0.10	0.09 (3%)
$NH_4 - Br$	3.46	3.45	3.39	0.07	

Теперь обратимся к табл. 3. Часть входящих в эту таблицу цифр была сопоставлена уже В. Г. и В. Л. Брэггами (2, 147), но в менее полном виде.

Из перечисленных здесь солей CsCl, CsBr и CsI кристаллизуются со структурой типа хлористого цезия (фиг. 3), остальные обладают структурой типа NaCl (фиг. 2). Эта таблица, так же как и 2, приводится здесь



Фиг. 2. Структура NaCl.



Фиг. 3. Структура CsCl.

по Гольдшмидту. Здесь представлены как расстояния между атомами, — например, для LiF 2.01 Å, для NaF 2.31 Å и т. д., — так и разницы Δ этих расстояний: с одной стороны разницы между горизонталями, с другой стороны разницы между вертикалями. Если мы имеем эти расстояния между атомами, то нам достаточно знать радиус иона какого-нибудь из фигурирующих здесь элементов, для того чтобы вычислить радиусы остальных. Если радиус иона фтора нам будет известен, то, имея в виду, что при переходе от фторидов к хлоридам наблюдается увеличение меж-

ТАБЛИЦА 3

Межатомные расстояния L_{A-X} в кристаллах галоидных солей щелочных металлов (в онгстремах Å)

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb	Δ	Cs
F . . .	2.01	0.30	2.31	0.35	2.66	0.16	2.82	0.19	3.01
Δ . . .	0.56		0.50		0.48		0.45		0.56
Cl . . .	2.57	0.24	2.81	0.33	3.14	0.13	3.27	0.30	3.57
Δ . . .	0.18		0.16		0.15		0.15		0.14
Br . . .	2.75	0.22	2.97	0.32	3.29	0.13	3.42	0.29	3.71
Δ . . .	0.27		0.26		0.24		0.24		0.24
I	3.02	0.21	3.23	0.31	3.53	0.13	3.66	0.29	3.95

атомных расстояний на 0.56—0.45 Å, мы можем считать, что это увеличение происходит при одной и той же структуре именно за счет того, насколько атомы хлора больше атомов фтора.

Прибавляя к радиусу иона фтора разницу межатомных расстояний у фторидов и хлоридов (0.56—0.45 Å), — получим радиус иона хлора. Прибавляя к последнему разницу между межатомными расстояниями хлоридов и бромидов (0.18—0.14 Å), — получим ионный радиус Br, и также для I. Потом можно будет пойти и дальше.

Но, как сказано выше, для начала всех этих последовательных вычислений необходимо знать ионный радиус одного какого-либо из элементов, участвующих в табл. 3.

Основой всех сделанных В. М. Гольдшмидтом вычислений ионных радиусов служат ионные радиусы $F^{1-}=1.33$ и $O^{2-}=1.32$, определенные И. А. Вазастьерна с помощью значений молекулярной рефракции.

Так как тот же автор тем же методом определил ионные радиусы и для некоторых других элементов, то мы имеем возможность сопоставить далее ионные радиусы, полученные им, с ионными радиусами, полученными В. М. Гольдшмидтом на основе лишь $R_{O^{2-}}$ и $R_{F^{1-}}$. Этот метод поверки мы и применим несколько далее.

На табл. 4 приведены ионные радиусы Cl, Br, I, вычисленные из $F^{1-}=1.33$ Å указанным выше путем, т. е. последовательной добавкою к этой цифре разниц между двумя соседними горизонтальными строками табл. 3.

ТАБЛИЦА 4

Ионные радиусы галогенов

Из соли	LiX	NaX	KX	RbX	CsX	Δ максимальная	
Радиус F	1.33 Å						
„ Cl	1.89	1.83	**1.81**	1,78	1.89	0.08 Å	4%
„ Br	2.07	1.99	**1.96**	1.93	2.03	0.11	6%
„ I	2.34	2.25	**2.20**	2.17	2.27	0.14	7%

Радиусы, окончательно принятые В. М. Гольдшмидтом для анионов галогенов в структурах типа NaCl (см. табл. 1), напечатаны в табл. 4 жирным шрифтом. Свой выбор он мотивирует тем, что соли K для разных галогенов наименее отличаются друг от друга по своей растворимости, по сравнению с солями других металлов таблицы. О роли растворимости нам придется далее говорить подробнее.

Максимальные отклонения от принятых окончательно величин, как видно из таблицы, достигают 4—7%.

Зная теперь ионные радиусы галогенов, мы легко можем из межатомных расстояний табл. 3 определить ионные радиусы щелочных металлов в этих кристаллах. Для этого, в предположении, что сферы анионов и катионов в этих структурах касаются друг друга, нам достаточно из межатомного расстояния какого-либо кристалла (например из 2.97 Å для NaBr) вычесть принятый радиус иона соответственного галогена (1.96 для Br). Разность даст ионный радиус соответственного металла (2.97—1.96=1.01 Å для Na).

Так вычисленные ионные радиусы щелочных металлов приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Ионные радиусы щелочных металлов

Из соли	Радиусы						
	Li		Na	K	Rb	Cs	
							—3%
RF . . .	0.68		**0.98**	**1.33**	**1.49**	1.68	
RCl . .	0.76		1.00	**1.33**	1.46	1.76	1.65
RBr . .	0.79	**0.78**	1.01	**1.33**	1.46	1.75	1.64
RI . . .	0.82		1.03	**1.33**	1.46	1.75	1.63
Δ максимальная	0.10 12%		0.05 5%	0.00 0%	0.03 2%		0.03 2%

1.65

И здесь окончательно принятые В. М. Гольдшмидтом цифры (табл. 1) напечатаны жирным шрифтом.

Разобрав таким образом механизм вычисления ионных радиусов, принятый В. М. Гольдшмидтом для этих солей, присмотримся внимательнее к этим вычислениям.

Если считать, что смежные эффективные анионные и катионные сферы касаются друг друга, и если бы при этом ионный радиус каждого данного элемента оставался постоянным во всех солях табл. 3, 4, 5, то разница между соответственными членами двух каких-либо строк или двух каких-либо колонн табл. 3 сохраняла бы постоянную величину. Однако, из этой таблицы мы видим, что этого нет. Особенно резкие уклонения мы видим в двух местах таблицы. Во-первых, LiF отгорожен от соседних солей резко уклоняющимися разностями: 0.56 (вместо близких к 0.48) и 0.30 (вместо 0.24—0.21). Во-вторых, CsCl, CsBr, CsI отгорожены от соседних солей сильно уклоняющимися разницами: 0.56 (вместо 0.50—0.45) и 0.30—0.29 (вместо 0.19). Последнее отклонение связано с тем, что CsCl, CsBr, CsI имеют структуру типа хлористого цезия (фиг. 3), а не хлористого натрия, как все остальные соли табл. 3. Выше

по поводу табл. 2 было указано, что в структурах типа CsCl межатомные расстояния приблизительно на 3% больше, чем в структурах типа NaCl. Здесь мы имеем подтверждение этого эмпирического правила Гольдшмидта. Поясняем это таким расчетом (см. табл. 6):

ТАБЛИЦА 6

Приведение межатомных расстояний для структур CsCl, CsBr, CsI к значениям для структуры типа NaCl

Соли	Межатомные расстояния L_{CsX} (из табл. 3)	-3%	$=$ Межатомные расстояния, приведенные к типу NaCl $=L'_{CsX}$	$-$ Межатомное расстояние для соот. соли Rb—L_{RbX} (из табл. 3)	$=\Delta'$
CsCl	3.57 Å	—0.11	=3.46	—3.27	=0.19
CsBr	3.71	—0.11	=3.60	—3.42	=0.18
CsI	3.95	—0.12	=3.83	—3.66	=0.17

Как видим, после этой поправки величина Δ' получается весьма близкая к $\Delta = L_{CsF} - L_{RbF} = 0.19$ (табл. 3).

Эти рассуждения не годятся для объяснения другого резкого отклонения в табл. 3, а именно для уклонения LiF. Это отклонение остается у Гольдшмидта без объяснения; он ограничивается лишь указанием, что LiF сравнительно трудно растворим, и что чрезмерное уменьшение в нем межатомного расстояния связано с этой трудной растворимостью.

Так как на табл. 3 всецело основаны табл. 4 и 5, то в них сказываются те же отклонения. Для суждения о степени точности окончательно принятых В. М. Гольдшмидтом ионных радиусов для структур типа NaCl нам особенно интересны цифры уклонений отдельных значений от принятых величин. Легко видеть, что они очень значительны для галогенов: максимальные отклонения достигают (табл. 4) 4%, 6% и 7% определяемой величины, т. е. эти уклонения больше разницы межатомных расстояний для структур типов CsCl и NaCl (3%).

Для ионных радиусов щелочных металлов (табл. 5) такие уклонения лишь для K равны нулю, что обусловлено способом вычисления. Для остальных металлов они равны 2%, 5% и для LiF даже 12%.

Итак, рассмотренный пример галоидных солей щелочных металлов позволяет нам сделать следующие заключения.

а) Эмпирическое правило В. М. Гольдшмидта об уменьшении на 3% межатомных расстояний в структурах типа NaCl по сравнению с типом CsCl — здесь подтверждается.

б) Ряд других значительных уклонений ионных радиусов, как галогенов, так и металлов, остается пока необъясненным. Для LiF это уклонение связывается с его трудной растворимостью (но, конечно, не объясняется этим).

В полном согласии с идеями Гольдшмидта, излагаемыми далее, было бы объяснение отклонения цифр для LiF так называемым явлением поляризации ионов в этом соединении, т. е. изменением их формы и уменьшением их эффективных размеров. Об этом предполагаемом явлении нам придется говорить дальше более подробно.

Теперь перейдем к определению радиуса одновалентного катиона Tl^{1+}. Этот пример даст нам иллюстрацию того значения, которое Гольдшмидт при установлении ионных радиусов придает растворимости.

ТАБЛИЦА 7

Определение ионного радиуса Tl^{1+}
(Тип структуры CsCl)

Из кристаллов	TlCl		TlBr		TlI	
Межатомные расстояния L_{TlX} в кристаллах типа CsCl		3.32		3.44		3.64
$R_{X^{1-}}$ (из табл. 3)	(Cl^{1-})	1.81	(Br^{1-})	1.96	(I^{1-})	2.20
$R_{Tl^{1+}} = L_{TlX} - R_{X^{1-}}$		1.51		1.48		1,44
				1.49		

Ход определения $R_{Tl^{1+}}$ полностью показан в табл. 7. Вычитанием уже установленных ранее ионных радиусов галогенов из соответственных межатомных расстояний получены значения 1.51, 1.48 и 1.44. Среднее из этих значений 1.48. Как окончательную В. М. Гольдшмидт берет (табл. 1) величину 1.49 Å, близкую к средней. Между тем согласно указанному выше общему эмпирическому правилу следовало бы величину межатомных расстояний 3.32, 3.44 и 3.64 уменьшить на 3% для перехода от структуры типа CsCl к структуре типа NaCl. Это уменьшение Гольдшмидтом не делается лишь потому, что хлорид, бромид и иодид таллия трудно растворимы. Следовательно, структуры их, как показывает, по мнению этого исследователя, целый ряд других примеров, — сжаты. Поэтому для структур типа NaCl легко растворимых соединений Tl^{1+}, по мнению Гольдшмидта, уменьшение радиуса этого иона вследствие перехода от типа CsCl к типу NaCl будет приблизительно компенсироваться увеличением вследствие перехода от трудно растворимого к легко растворимому соединению.

Теперь нам необходимо рассмотреть подобный же пример галоидных соединений серебра. Этот пример позволит нам сделать некоторые дальнейшие заключения (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Определение ионного радиуса Ag^{1+}

(Связь эффективных ионных радиусов с растворимостью и типом структуры)

Из кристаллов	AgF	AgCl	AgBr	AgI	AgI	AgI
Тип структуры	NaCl				цинк. об.	вуртцит.
Растворимость	большая	малая				
Межатомное расстояние L_{AgX}	2.46 Å	2.77	2.88	2.99	2.81	2.81
$R_{X^{1-}}$ (из табл. 3)	(F^{1-}) 1.33	(Cl^{1-}) 1.81	(Br^{1-}) 1.93	(I^{1-}) 2.20	2.20	2.20
$R_{Ag^{1+}} = L_{AgX} - R_{X^{1-}}$	**1.13**	0.96	0.95	0.79	0.61	0.61
Δ в Å		0.17	0.18	0.34	0.52	0.52
Δ в %		15%	16%	30%	46%	46%

Окончательно принятый Гольдшмидтом (табл. 1) радиус одновалентного катиона серебра (1.13) отвечает AgF. Обратим сначала внимание на первые 4 соли. Мы видим, что ионные радиусы, вычисляемые из AgCl, AgBr, AgI, несмотря на то, что эти соли дают кристаллы с тем же типом структуры (NaCl), отличаются от 1.13 очень резко: на 15—30%. И здесь, как в случае LiF, такое сжатие структуры связано с трудной растворимостью этих солей. Причиною этого сжатия и понижения растворимости является так называемая поляризация ионов (и атомов), о которой далее будет сказано подробно.

V. Вопрос об атомной природе решеток типа ZnS

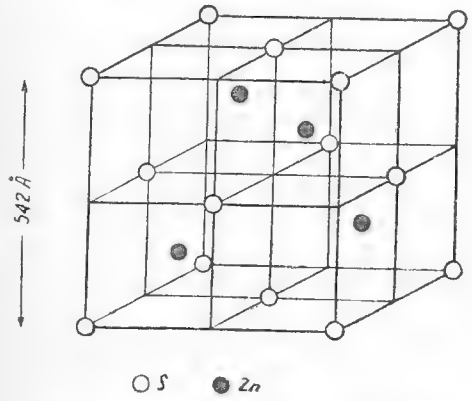
Теперь перейдем к двум последним (правым) колоннам табл. 7. Структуры, свойственные упомянутым там двум полиморфным модификациям ZnS, цинковой обманке и вуртциту, изображены на фиг. 4 и 5.

В первой из них, полигирной (кубической) сингонии, атомы серы образуют центрогранную кубическую решетку. Атомы цинка сидят в центрах четырех из восьми равных малых кубов, на которые можно разбить большой куб. При этом два верхних малых куба, центрованные атомами Zn, расположены накрест по отношению к двум нижним центрованным. В такой структуре каждый атом Zn оказывается окружен четырьмя ближайшими к нему атомами S, расположенными по вершинам тетраэдра, в центре которого сидит атом Zn.

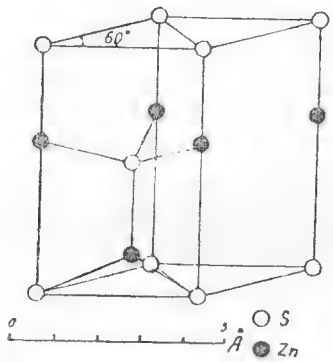
Если мы теперь такие же кубы, как куб фиг. 4, будем приставлять к нему параллельно грань к грани со всех сторон, то без особого труда убедимся, что атомы Zn также дадут центрогранную кубическую решетку, что расположение центров атомов S будет в ней совершенно такое же, как только что описанное расположение атомов Zn в решетке ZnS, и что, следовательно, каждый атом S будет тетраэдрически окружен четырьмя атомами Zn.

В этой структуре кристаллизуются (8, 77) BeS, ZnS (сфалерит), CdS, HgS, соединения тех же металлов с Se и Te, затем CuCl, CuBr, CuI; AlP, GaP и соединения последних двух металлов с As и Sb, затем InSb, SnSb, одна из модификаций CSi и наконец CC (алмаз).

Другая (гексагирная = гексагональная) модификация ZnS обладает структурой (фиг. 5), в которой также точно каждый атом одного элемента тетраэдрически окружен четырьмя атомами другого элемента. На фиг. 5 изображен элементарный параллелепипед этой решетки. Он — прямой и имеет в основании ромб с углами 60° и 120°.



Фиг. 4. Структура сфалерита (цинк. обманки) = полигирной модификации ZnS.



Фиг. 5. Структура вуртцита = гексагирной модификации ZnS.

Этой структурой обладают (8,79): NH_4F, BeO, ZnO, ZnS (вуртцит), CdS, MgFe, CdSe, AlN.

Из табл. 8 мы видим, что у AgI переход от структуры типа NaCl к этим двум структурам сопровождается уменьшением межатомного расстояния Ag—I, а потому и дальнейшим уменьшением радиуса Ag^{1+}, так что отклонение в радиусе Ag достигает уже 46%.

Если предположить, что в сфалеритовой модификации AgI мы имели бы ионную решетку, причем никакого сжатия эффективных ионных сфер не происходило бы, то расстояние L_{AgI} было бы равно сумме ионных радиусов $R_{Ag^{1+}} + R_{I^{1-}} = 1.13 + 2.20 = 3.33$. В действительности же имеем для межатомного расстояния здесь 2.81. Разница $3.33 - 2.81 = 0.52$ Å составляет 19% от истинной величины 2.81 (и 46% от $R_{Ag^{1+}} = 1.13$).

Столь сильное сокращение межатомных расстояний в решетках типа сфалерита наблюдается не только у AgI, но и у ряда других веществ.

Этот факт, а равно кристаллизация в этой же структуре таких заведомо гомополярных веществ, каким является алмаз, побудили В. М. Гольдшмидта и других исследователей поддержать выдвинутое Г. Г. Гриммом и А. Зоммерфельдом (4, VII, 50) предположение, что в этих структурах атомы находятся не в ионизованном, а в электрически нейтральном состоянии, что эти решетки являются не ионными, а атомными.

В подтверждение этому В. М. Гольдшмидт приводит еще один факт. Он указывает, что в ионных решетках, когда частички, слагающие кристалл, разделяются на анионы и катионы, противоположно заряженные, можно ожидать, что с увеличением этих зарядов, т. е. с возрастанием валентности ионов, межатомные расстояния будут уменьшаться. В атомных же решетках связь атомов не будет находиться в столь простой зависимости от их зарядов и не будет влиять на межатомные расстояния.

Ряд цифр для структур типа NaCl показывает первое свойство, а для структур типа ZnS — второе. Табл. 9 и 10 дают эти цифры.

ТАБЛИЦА 9

Уменьшение межатомного расстояния с возрастанием валентности составляющих кристалл элементов в кристаллах бинарных соединений со структурой типа NaCl

Атомные нумера	Формулы		Межатомные расстояния		Δ
11 + 9 = 12 + 8 = 20	NaF	MgO	2.31	2.10 Å	10%
19 + 9 = 20 + 8 = 28	KF	CaO	2.66	2.38	12
11 + 17 = 12 + 16 = 28	NaCl	MgS	2.81	2.54	11
19 + 17 = 20 + 16 = 36	KCl	CaS	3.14	2.80	12
37 + 9 = 38 + 8 = 46	RbF	SrO	2.82	2.59	9
11 + 35 = 12 + 34 = 46	NaBr	MgSe	2.97	2.72	9
37 + 17 = 38 + 16 = 54	RbCl	SrS	3.27	2.93	11
19 + 35 = 20 + 34 = 54	KBr	CaSe	3.29	2.96	11
55 + 9 = 56 + 8 = 64	CsF	BaO	3.01	2.75	9
37 + 35 = 38 + 34 = 72	RbBr	SrSe	3.42	3.12	10
55 + 17 = 56 + 16 = 72	CsCl	BaS	3.57	3.17	13
37 + 53 = 38 + 52 = 90	RbI	SrTe	3.66	3.24	13
55 + 35 = 56 + 34 = 90	CsBr	BaSe	3.71	3.33	12

Примечание. Все упомянутые здесь соединения имеют кристаллическую структуру типа NaCl; лишь у CsCl и CsBr — структура типа CsCl.

В табл. 9 мы видим в любой группе соединений с одной и той же величиной суммы атомных нумеров, например, для RbCl, KBr → SrS, CaSe (с суммой 54) уменьшение межатомного расстояния (с 3.27 и 3.29 до 2.93 и 2.96) при переходе от любой соли с одновалентными ионами к любой соли с двувалентными ионами.

Иначе дело обстоит в структурах типа ZnS [как сфалерита (полигирного), так и вуртцита (гексагирного)].

Нижеследующая табл. 10 приводится в основном по В. Гольдшмидту (4, VII, 49) с дополнениями и исправлениями, сделанными мною по позднейшим данным (8, 77—81, 21).

ТАБЛИЦА 10

Постоянство межатомных расстояний

при возрастании валентности составляющих кристалл элементов в кристаллах бинарных соединений со структурою обеих модификаций ZnS

Атомные нумера	Формулы	Тип структуры	Межатомные расстояния
6 + 14 = 20	CSi	Сфалерит	1.89 Å
13 + 7 = 20	AlN	Вуртцит	1.86
31 + 15 = 46	GaP	Сфалерит	2.36
30 + 16 = 46	ZnS	Сфал. и вуртц.	2.35
29 + 17 = 46	CuCl	Сфалерит	2.34
32 + 32 = 64	GeGe	»	2.43
31 + 33 = 64	GaAs	»	2.44
30 + 34 = 64	ZnSe	»	2.45
29 + 35 = 64	CuBr	»	2.46
31 + 51 = 82	GaSb	»	2.64
30 + 52 = 82	ZnTe	»	2.64
29 + 53 = 82	CuI	»	2.62
48 + 34 = 82	CdSe	Сфал. и вуртц.	2.63
50 + 50 = 100	SnSn	Сфалерит	2.79
49 + 51 = 100	InSb	»	2.79
48 + 52 = 100	CdTe	»	2.79
47 + 53 = 100	AgI	Сфал. и вуртц.	2.81

В табл. 10 в каждой группе с одной и той же суммой атомных нумеров видим сохранение межатомного расстояния при изменении валентности входящих в соединение элементов.

Следует заметить, что соответственные элементы соединений каждой из групп этой таблицы принадлежат одной и той же строке Менделеевской таблицы. Проследим это правило и отступления от него.

В группе третьей с суммой атомных нумеров 64 все элементы принадлежат 5-й строке таблицы Менделеева. В группе пятой с суммой нумеров 100 — все элементы относятся к 7-й строке периодической системы.

Группа первая, вторая и четвертая построены так, что первые элементы всех соединений одной группы (например Ga, Zn, Cu в группе 46) принадлежат к одной и той же строке таблицы Менделеева, а вторые элементы тех же соединений (P, S, Cl в той же группе 46) принадлежат все к другой строке. Единственным исключением из этого является CdSe в группе 82.

Эти закономерности связаны, повидимому, с тем, что элементы одной и той же строки обладают тождественными электронными оболочками, за исключением валентных электронов.

Таким образом, например, Cu^{1+}, Zn^{2+}, Ga^{3+} и Ge^{4+} обладают одним и тем же числом электронов = 28, и с другой стороны Ge^{4-}, As^{3-}, Se^{2-} и Br^{1-} также обладают одним и тем же числом электронов = 36.

Отмечая эту закономерность, подмеченную В. М. Гольдшмидтом, следует сказать, что она не является объяснением наблюдаемых здесь фактов.

Как только мы берем соединения этой же структуры, уклоняющиеся от этого правила принадлежности их соответственных компонентов к одной строке, так сейчас же их межатомные расстояния уклоняются от постоянства, хотя бы сумма атомных нумеров у них была одинакова. Это иллюстрируется следующей таблицей 11, частью взятой у Гольдшмидта (4, VII, 49), частью пополненной мною по новым данным (8, 71—81).

В этой таблице жирным шрифтом напечатаны межатомные расстояния тех соединений, которые фигурируют в соответствующих группах в предыдущей табл. 10. Мы видим, что от этих значений соседние с ними цифры в каждой из групп уклоняются далеко за пределы точности опыта.

Надо заметить, что в этой таблице пара соединений последней группы MgTe и AlSb удовлетворяет условиям предыдущей таблицы: сумма атомных нумеров у них одинакова = 64, и соответственные элементы их стоят в одной строке периодической системы: Mg и Al в третьей, Te и Sb — в седьмой. Однако межатомные расстояния у них различны. Если к этому прибавить уже упоминавшееся равенство межатомного расстояния для CdSe расстояниям соответственной группы 82 табл. 10, несмотря на то, что CdSe не удовлетворяет условию единой строки, — то станет ясно, что нащупанные Гольдшмидтом здесь закономерности имеют исключения и требуют дальнейшего исследования и поверки.

Итак, повторяем доводы, сгруппированные В. М. Гольдшмидтом за неионизованное состояние атомов в решетках типа ZnS, в противоположность ионизованному в решетках типа NaCl.

1) Резкая разница межатомных расстояний для одних и тех же пар атомов в решетках обоих типов свидетельствует о различном состоянии атомов в них.

ТАБЛИЦА 11

Исключения из правила табл. 10

Атомные нумера	Формулы	Тип структуры	Межатомные расстояния
6 + 6 = 12	CC	Сфалерит	1.55 Å
4 + 8 = 12	BeO	Вуртцит	1.65
14 + 6 = 20	SiC	Сфалерит	1.89
4 + 16 = 20	BeS	„	2.10
4 + 34 = 38	BeSe	„	2.18
30 + 8 = 38	ZnO	Вуртцит	1.94
30 + 16 = 46	ZnS	Сфал. и вуртц.	2.35
13 + 33 = 46	AlAs	Сфалерит	2.44
32 + 32 = 64	GeGe	„	2.43
48 + 16 = 64	CdS	Сфал. и вуртц.	2.52
12 + 52 = 64	MgTe	„ „ „	2.75
13 + 51 = 64	AlSb	Сфалерит	2.60

2) Резкое уменьшение межатомных расстояний и связанных с ними эффективных радиусов атомов в решетках типа ZnS по сравнению с таковыми же типа NaCl вполне отвечает малым расстояниям и радиусам в решетках кристаллов элементов, т. е. веществ гомополярных, неионизованных. О решетках элементов нам придется говорить в следующей главе.

3) Решетка типа ZnS построена так же, как решетка алмаза и других элементов его группы (Si, Ge, α-Sn), т. е. веществ типично гомополярных.

4) Межатомные расстояния в решетках типа NaCl уменьшаются с увеличением валентности составляющих элементов, а в решетках типа ZnS остаются постоянными (при условии принадлежности соответственных элементов к одной и той же строке системы Менделеева).

Эти доводы, довольно веские, все же нельзя, конечно, считать окончательно убеждающими, что необходимо подчеркнуть. Пока мы не имеем рационального объяснения предполагаемой связи неионизованного состояния атомов в бинарных соединениях непременно с решетками типа ZnS, — до тех пор этот вывод будет представляться спорным.

То обстоятельство, что эффективные радиусы одного и того же элемента (например, см. выше о серебре), иногда сильно меняются даже

в решетках одного и того же типа, — нередко стирает резкую границу между „ионными“ и „атомными“ решетками, а вместе с тем и ставит под сомнение соответствие такого деления истине. Далее мы еще к этому вопросу вернемся.

VI. Ход вычисления атомных радиусов В. М. Гольдшмидтом

Разобранный нами ход решения вопроса об „атомном“ или ионном характере решеток типа ZnS и NaCl является лишь примером того, как решается В. М. Гольдшмидтом и другими аналогичный вопрос о характере решеток в других случаях.

Запасшись этими сведениями, мы можем пойти дальше.

До сих пор мы имели дело с эффективными радиусами элементов в типичных солеобразных соединениях. Теперь посмотрим, каковы эффективные радиусы тех же элементов в кристаллах чистых элементов. Такие радиусы, как было указано при упоминании работ Хёлла и Брэгга, в более простых случаях получаются делением на 2 межатомных расстояния в структурах соответственных элементов. Для примера привожу данные для металлов первой колонны (табл. 12).

ТАБЛИЦА 12

Эффективные радиусы неионизованных атомов металлов первой колонны, найденные из кристаллов элементов

Элемент	Li	Na	K	Cu	Ag
Тип структуры . . .	Центрованный куб.			Центрогранный куб.	
R_A	1.56	1.86	2.23	1.27	1.44 Å

По более новым данным (8, 16 и 14): $R_{Li} = 1.51_5$ и $R_K = 2.25$).

Содержащиеся в табл. 12 радиусы и приняты В. М. Гольшмидтом (см. сводную табл. 1).

Сопоставим с этими цифрами принятые выше ионные радиусы, полученные для тех же металлов из галоидных солей (табл. 5 и 8).

	Li	Na	K	Cu	Ag
$R_{A^{1+}}$	0.78	0.98	1.33	—	1.13

Мы видим, что отличие между теми и другими во много раз больше тех уклонений в 2—5—12%, о которых мы говорили раньше: здесь отклонения достигают, примерно, 50% бóльшей определяемой величины или 100% меньшей.

Этот пример наглядно показывает, что эффективные радиусы атомов в кристаллах элементов совершенно иные, чем в кристаллах соединений. Пока мы можем лишь сказать, что для части металлов первой колонны первые больше, а вторые меньше.

Структура кристаллов некоторых элементов еще не изучена или изучена недостаточно. Поэтому для них указанный сейчас способ определения эффективных радиусов атомов не годится. Приходится прибегать к косвенным способам.

ТАБЛИЦА 13

Вычисление эффективных радиусов неионизованных атомов Cl, Br, I

Соединение →	CuCl	CuBr	CuI
Межатомные расстояния	2.34 Å	2.46	2.62
$-R_{Cu}$	−1.27	−1.27	−1.27
R_X	1.07 (Cl)	1.19 (Br)	1.35 (I)

В качестве примера приведем определение В. М. Гольдшмидтом эффективных радиусов неионизованных атомов Cl, Br, I. Выше мы видели, что он считает, что в кристаллах CuCl, CuBr и CuI, имеющих структуру ZnS (сфалерита) (фиг. 4), атомы не ионизованы. Но эффективный радиус неионизованного атома Cu найден, как указано выше, и равен 1.27 Å. Поэтому, вычитая его из межатомных расстояний этих кристаллов, получим эффективные радиусы неионизованных Cl, Br, I. Приводим соответствующую таблицу 13.

ТАБЛИЦА 14

Сравнение эффективных радиусов ионизованных и неионизованных атомов Cl, Br, I

Эффективные радиусы	Cl	Br	I
Аниона R_{X^1-}	1.81	1.96	2.20
Атома R_X	1.07	1.19	1.35

Приведем и здесь (табл. 14) для сравнения ионные радиусы тех же элементов, беря их из табл. 4.

Здесь видим так же, как и у радиусов ионов и атомов щелочных металлов, очень значительную разницу тех и других. Но здесь разница эта обратного порядка: радиусы ионов здесь больше радиусов электрически-нейтральных атомов.

Итак, заметим, что для одновалентных элементов выясняется, что эффективные радиусы у анионов больше, чем у нейтральных атомов; а у последних больше, чем у катионов.

Этот вывод подтверждается вычислениями эффективных радиусов, сделанными Гольдшмидтом вышеописанными способами и для многих других элементов.

VII. Определение эффективных ионных радиусов с валентностью, отличною от 1

До сих пор в приведенных примерах говорилось лишь об определении эффективных радиусов для одновалентных элементов. Для элементов с валентностью 2, 3 и т. д. в способах определения атомных и ионных радиусов у Гольдшмидта нет принципиальных отличий от способов, уже изложенных. Следует лишь заметить, что, конечно, далеко не для всех элементов удается подыскать соединение с кристаллической структурой типа NaCl для определения ионного радиуса этого элемента именно из этой структуры. Между тем, это необходимо для получения сравнимых радиусов для разных элементов, потому что, как уже было выяснено, ионные радиусы одного и того же элемента в разных структурах различны.

Для тех элементов, для которых удается найти соединение со структурой типа NaCl, определение ведется именно из такого соединения. Для тех же элементов, для которых этого не удается сделать, Гольдшмидт ведет определение из соединений с другими структурами. В каждом отдельном случае при этом приходится решать вопрос „сравнима“ (kommensurabel) ли эта структура с типом NaCl, или же она сравнима с типом ZnS, другими словами,— ионизованы ли в ней атомы или нет. Понятно, что основания для решения этого вопроса пока не особенно прочны.

Приведем примеры некоторых определений.

1) Ионные радиусы ряда двувалентных элементов как электроположительных, так и электроотрицательных определяются (4, VII, 20) совершенно аналогично радиусам одновалентных, так как многие из них имеют решетку типа NaCl. Таковы, например, соединения типа AX, где A = Mg, Ca, Sr, Ba и X = O, S, Se и частью (для Ca и Sr) Te.

2) Но, например, радиус иона Al^{3+} (= 0.57 Å, см. табл. 1) приходится определять (4, VII, 28) из решетки корунда Al_2O_3 своеобразного типа гексагирной сингонии и проверять по решеткам алюминатов $YAlO_3$ и $LaAlO_3$, структура которых является псевдо-кубической; в элементарном псевдокубе этой структуры Y и La сидят в вершинах, Al в центре, а O в центрах всех граней, так что каждый Al окружен восемью равноотстоящими атомами Y или La и шестью равноотстоящими атомами O.

3) Радиус иона I^{5+} (= 0.94, см. табл. 1) Гольдшмидт определяет (4, VII, 42) из KIO_3 и $RbIO_3$, имеющих структуру алюминатов $YAlO_3$ и $LaAlO_3$, только что описанную выше.

4) Радиус иона S^{6+} (= 0.34, см. табл. 1) был определен (4, VII, 43) из структуры $CaSO_4$, в которой, как и в структуре многих других сульфатов, радикал построен так, что атом S окружен четырьмя атомами O, сидящими в вершинах тетраэдра, не вполне правильного.

5) Эффективные радиусы атома Mn в разной степени ионизации (разной валентности) определены из структур следующих веществ:

а) Для Mn^0 электрически нейтрального ($R_{Mn} = 1.29$ Å, см. табл. 1) — из структуры металлического γ-Mn (тетрагональный элементарный параллелепипед со всеми центрованными гранями).

б) Для Mn^{2+} ($R_{Mn^{2+}} = 0.91$, см. табл. 1) — из решетки MnO (тип NaCl) с проверкой по MnF_2 (тип рутила TiO_2 — фиг. 8). В последнем расстояние Mn — F оказалось 2.12 Å, тогда как в первой расстояние Mn — O равно 2.22 Å. Если вспомнить, что радиусы $F^{1-} = 1.33$ и $O^{2-} = 1.32$, то для Mn^{2+} останется в первом случае 2.12—1.33 = 0.79, а во втором 2.22—1.32 = 0.90. Отсюда видно, что в решетках типа рутила межатомные расстояния меньше, нежели в решетках типа NaCl. То же уменьшение заметно и у аналогичных фторидов (по сравнению с окислами) и других сходных с Mn металлов: Mg, Fe, Co, Ni.

в) Для Mn^{3+} $R_{Mn^{3+}} = 0.70$ (см. табл. 1) найден Гольдшмидтом из решетки Mn_2O_3 (7, 88 и 105), совершенно аналогичной решетке кубической (полигирной) модификации редких земель R_2O_3 от Sm до Cp и полуторных окисей Sc, Y, In, Tl (8, 262). Эта структура близка к известной структуре флюорита CaF_2 (фиг. 6), отличаясь от нее тем, что не все позиции фтора флюорита заняты здесь кислородом, так что удовлетворяется формула R_2O_3 (вместо R_2F_4 в случае флюорита). При этом каждый атом металла имеет 6 соседних атомов кислорода (8, 263). По своему строению эта структура занимает таким образом промежуточное место между ZnS (фиг. 4) и CaF_2 (фиг. 6). По координационному числу 6 она аналогична структуре NaCl.

г) Для Mn^{4+} ионный радиус ($R_{Mn^{4+}} = 0.52$, см. табл. 1) определен Гольдшмидтом (4, VII, 37) из структуры MnO_2 типа рутила (фиг. 8), где радиус иона O принят попрежнему равным 1.32 Å. В структурах этого типа каждый атом металла окружен также 6 атомами кислорода.

Сопоставим теперь полученные результаты для Mn и для I (табл. 15).

ТАБЛИЦА 15

Уменьшение эффективных радиусов атомов с убыванием отрицательной ионизации и с возрастанием положительной

Валентность	1—	0	1+	2+	3+	4+	5+
R_I	2.20	1.36	—	—	—	—	0.94
R_{Mn}		1.29	—	0.91	0.70	0.52	

Эта таблица подтверждает то, что было сказано об уменьшении радиусов при переходе от нейтральных атомов Li, Na, K, Ag к их одновалентным катионам.

Законность, выражаемая табл. 15, не имеет исключений в сводной табл. 1. Она особенно наглядно иллюстрируется фиг. 1, составленной мною по цифрам Гольдшмидта (табл. 1).

На фиг. 1 сплошными кругами показаны размеры эффективных сфер нейтральных атомов. Точечными кругами — размеры катионов, а черточными — размеры анионов. При этом валентность тех и других ионов показана цифрами на каждом круге.

Рассматривая таблицу № 1, мы ясно видим, что все точечные круги катионов располагаются внутри соответственных кругов нейтральных атомов, а черточные круги анионов вне сплошных кругов нейтральных атомов. При этом для точечных кругов (катионов) с увеличением валентности иона одного и того же элемента (например, Ti или Tl), т. е. с отнятием электронов, радиус убывает. Черточных кругов мы не видим двух или нескольких для одного и того же элемента на моей фиг. 1, потому что их нет и в таблице Гольдшмидта (табл. 1).

Физический смысл этой законности можно формулировать так:

Отнятие электрона у атома уменьшает эффективный радиус последнего.

VIII. Факторы, с которыми связана изменчивость эффективных радиусов атомов

На основании большого фактического материала, понятие о котором дано выше в главах IV—VII, можно вывести следующие заключения о причинах, влияющих на размер эффективного радиуса, или по крайней мере о факторах, с которыми эти размеры связаны.

Причинами, обусловливающими размер радиуса, Гольдшмидт считает:

1) порядковый нумер элемента;

2) валентность атома (электрическое состояние атома данного элемента);

3) координационное число, характерное для данного атома в данной структуре, т. е. число окружающих его атомов другого элемента; этот фактор тесно связан со структурой.

4) К этому я добавлю то, что с несомненностью выяснилось из предыдущего рассмотрения: при прочих равных условиях, т. е. при одном и том же элементе, при одной и той же его валентности и при одном и том же типе структуры, мы иногда имеем в различных соединениях данного элемента резко различные радиусы ионов (выше примеры Li и в особенности Ag); Гольдшмидт ставит это в связь с резкой разницей в растворимости соответствующих соединений. Как уже я указывал выше, это не есть объяснение таких отклонений: скорее меньшую растворимость можно считать следствием уменьшения ионного радиуса, которое можно рассматривать как результат увеличения сил связи, вследствие поляризации ионов в этих соединениях, т. е. изменения их формы и размеров под влиянием соседних ионов.

Если учет первых трех факторов может быть сделан точно, то точный учет последнего фактора — поляризации атомов и ионов — пока не-

возможен, ибо самое явление это гипотетично и не может быть измерено опытом. Из этого вытекают, повидимому, как непостоянство эффективных радиусов ионов и атомов, так и все другие неувязки, о которых говорилось выше.

Здесь мы остановимся еще на одном ряде таких неувязок.

В самом начале моего изложения хода получения Гольдшмидтом величин ионных и атомных радиусов было указано, что исходными цифрами для всех его подсчетов, для всей табл. 1, послужили цифры Вазастьерны:

$$R_{F^{1-}} = 1.33 \text{ и } R_{O^{2-}} = 1.32.$$

Было указано также (см. выше стр. 236), что Вазастьерна (20, 774) дал величины ионных радиусов также и для ряда других элементов. Представляется теперь важным сравнить с этими величинами те, которые получил для тех же элементов В. М. Гольдшмидт. Этим сравнением мы получим лишний раз возможность суждения о степени надежности всех этих цифр (табл. 16).

ТАБЛИЦА 16

Сравнение значений ионных радиусов, полученных Вазастьерна и Гольдшмидтом

Ион	Радиус		$\Delta = R_G - R_W$	
	по Вазастьерна R_W	по Гольдшмидту R_G	Å	%
O^{2-}	1.32	То же		
F^{1-}	1.33			
S^{2-}	1.69	1.74	0.05	3
Cl^{1-}	1.72	1.81	0.09	5
Br^{1-}	1.92	1.96	0.04	2
I^{1-}	2.19	2.20	0.01	0
Na^{1+}	1.01	0.98	—0.03	3
K^{1+}	1.30	1.33	0.03	2
Rb^{1+}	1.50	1.49	—0.01	1
Cs^{1+}	1.75	1.65	—0.10	6
Mg^{1+}	0.75	0.78	0.03	4
Ca^{2+}	1.02	1.06	0.04	4
Sr^{2+}	1.20	1.27	0.07	6
Ba^{2+}	1.40	1.43	0.03	2

Из этой таблицы видим, что отклонения достигают в отдельных случаях 5—6% определяемой величины. Отсюда следует, что если бы за

исходные величины своих подсчетов Гольдшмидт принял не радиус ионов F^{1-} и O^{2-}, а радиусы например Cl^{1-} и Ca^{2+}, он получил бы в табл. 1 значения ионных радиусов, заметно отличающиеся от окончательно им принятых. При этом степень увязанности этих новых радиусов друг с другом была бы та же самая.

Общее заключение, которое мы можем вывести из всего сказанного в главах IV—VIII, это то, что Гольдшмидту удалось блестяще выяснить ряд причин или факторов, влияющих на величину межатомных расстояний, а следовательно и ионных радиусов в кристаллах. Но эти успехи все же не исчерпали этого вопроса. В дальнейшем ходе развития кристаллографии, физике и химии предстоит еще глубже проникнуть в существо межатомных связей в кристаллах для того, чтобы дать исчерпывающие объяснения наблюдаемым здесь фактам и эмпирическим законностям.

IX. Факторы, определяющие структуру кристалла

После того как в предыдущих главах были выяснены факторы, которые (по крайней мере отчасти) обусловливают величину эффективных атомных или ионных радиусов в кристаллах, можно поставить следующий вопрос, более глубокий и гораздо более трудный.

Чем обусловлена та или иная структура кристалла?

На этот кардинальный вопрос кристаллографии возможны ответы различной глубины, ответы, выявляющие более формальные, более поверхностные или более глубокие причины выбора данным веществом той или иной структуры для своих кристаллов.

Ответ, который удалось найти В. М. Гольдшмидту в результате своих неутомимых и иногда блестящих экспериментальных и теоретических исследований, формулирован им в виде следующего положения, называемого им „основным законом кристаллохимии“ (4, VIII, 13):

„Строение кристалла обусловлено соотношением количеств, соотношением величин и поляризационными свойствами его структурных единиц (Bausteine). Названием «структурные единицы» обозначаются здесь атомы (соответственно ионы) и группы атомов“.

Этот ответ далеко не исчерпывает поставленного вопроса во всей его глубине и потому едва ли может быть назван „основным законом кристаллохимии“. В этом отношении интересно упомянуть, что время от времени тот или иной кристаллограф высказывает поразившее его положение в этой области и называет его „основным законом кристаллохимии“, причем содержание такого „закона“ различно у различных авторов. Так, например, Е. С. Федоров (9, стр. 435—438 и сл.) таким законом считает следующее положение: „точки, занимаемые атомами, суть точки рациональные по отношению к некоторым трем кристаллографическим осям“. С другой стороны, А. В. Шубников (10) (11, 321) основным

законом кристаллохимии считает такое положение: „чем больше величина симметрии атома, тем меньше таких атомов мы имеем в кристалле".

Возвращаясь к приведенному выше положению Гольдшмидта, я замечу, что строение кристалла обусловлено силами, действующими между атомами и группами атомов, слагающими кристалл, а эти силы связаны со строением атомов. Факторы, упоминаемые В. М. Гольдшмидтом в его формулировке, являются производными от тех, которые упоминаются в формулировке, только что приведенной. Таким образом, „основной закон" Гольдшмидта является несколько формальным, и в более новых своих работах (7) автор этого закона пытается сделать дальнейшие шаги к разрешению вопроса о причинах структуры кристаллов данного состава.

Тем не менее „основной закон" Гольдшмидта проливает некоторый свет на поставленный вопрос, и потому нам полезно рассмотреть этот „закон" несколько подробнее.

X. Зависимость кристаллической структуры данного вещества от относительных количеств различных атомов, его слагающих

Относительные количества различных атомов, входящих в состав данного вещества, есть первый фактор, определяющий структуру кристаллов этого вещества.

Не трудно понять, что, например, соединения NaCl, CaF_2, $CaCO_3$ имеющие разные относительные количества атомов различных элементов (1:1, 1:2, 1:1:3), не могут иметь кристаллов с одинаковой структурой. Это есть непосредственное следствие открытого В. Г. и В. Л. Брэггами основного принципа строения кристаллов, согласно которому единицей всякой кристаллической структуры является в конечном счете не молекула, а отдельный атом. Впервые русский кристаллограф А. В. Шубников (10) сформулировал в ясной и общей форме вытекающую отсюда связь между относительными количествами атомов в данном соединении и структурой его кристаллов. Он дал даже способ предсказывать по химической формуле вещества ту симметрию, точнее те разновидности симметрии, к которым может относиться структура кристаллов данного вещества. Формулированные им положения автор назвал, как уже указывалось, „основным законом кристаллохимии". Мы называем его более узко (12, 294) — кристаллохимическим законом Шубникова. Этот закон по существу и входит как первый фактор в „основной закон кристаллохимии" В. М. Гольдшмидта.

С максимальной наглядностью сущность этого фактора, частично определяющего структуру, может быть пояснена с помощью фиг. 4 и 6. Первая из них изображает структуру ZnS, а вторая — структуру CaF_2. Атомы металла там и там образуют элементарную клетку в форме центрогранного куба. Но в то время как атомы S у ZnS занимают центры

лишь 4 малых кубов, атомы F у CaF_2 занимают центры всех 8 малых кубов. Ясно, что как для соединения типа ZnS, с отношением атомов (1 : 1), не годится структура фиг. 6, так же точно для соединения типа CaF_2, с отношением атомов 1 : 2, не годится структура фиг. 4.

Таким образом, видим, что вещества с химическими формулами р а з н о г о типа в смысле количества слагающих атомов должны давать (за редкими исключениями) р а з н ы е структуры.

Но не обратно: вещества с химическими формулами одного типа могут давать как одинаковые структуры, так и различные. Примерами последнего случая могут служить следующие соединения, все типа RX, но все имеющие различные структуры: NaCl (фиг. 2), CsCl (фиг. 3), ZnS (фиг. 4), ZnS (фиг. 5), NiAs (фиг. 14).

Последнее обстоятельство особенно ясно показывает, что одним фактором относительных количеств нельзя объяснить выбор данным веществом той или иной структуры для своих кристаллов.

Мы должны перейти к рассмотрению других факторов.

XI. Зависимость кристаллической структуры от эффективных размеров атомов. Новое понятие о морфотропии

Чтобы выяснить эту зависимость нам надо взять несколько рядов соединений с однотипной формулою, напр. RX_2, и притом таких, которые кристаллизуются с разными структурами. В таких рядах влияние относительных количеств атомов на выбор веществом для себя той или иной структуры будет исключено, так как химические формулы всех рассматриваемых соединений однотипны. И в таких рядах мы можем попытаться установить те новые факторы, от которых зависит наличие одной, а не другой структуры у кристаллов данного вещества.

Нижеследующая табл. 17 приводится мною частью по В. М. Гольдшмидту (5, 111), но с значительными добавлениями (4, VII, 20, 25, 37) и (8, 150).

В этой таблице отношения $R_M : R_F$, $R_M : R_0$ и $R_M : R_X$ определены делением друг на друга соответственных радиусов, взятых из таблицы 1, структуры же каждого соединения определены эмпирически рентгенометрией.

Рассматривая эту таблицу, видим, что граница между структурой типа флюорита и структурой типа рутила и в ряду дифторидов двувалентных металлов и в ряду двуокисей четырехвалентных металлов отвечает приблизительно одинаковой величине отношения $R_M : R_X$, равной приблизительно 0.70.

В третьем ряду ($PbMg_2$ — $SeCu_2$), где четырехвалентные (Pb, Sn, Si) и двувалентные (S, Se) анионы (M) занимают в структуре типа флюорита

ТАБЛИЦА 17

Зависимость структуры от отношения ионных радиусов $R_M : R_X$

(Тектотропные группы соединений типа MX_2)

Вещества	$R_M : R_F$	Вещества	$R_M : R_O$	Вещества	$R_M : R_X$	Структура
				$PbMg_2$	2.76	Тип флюорита
BaF_2	1.08			$SnMg_2$	2.76	
PbF_2	0.99	ThO_2	0.84	$SiMg_2$	2.54	
SrF_2	0.96	UO_2	0.80	SLi_2	2.23	
HgF_2	0.84	ClO_2	0.77	SNa_2	1.78	
CaF_2	0.80	PrO_2	0.76	SCu_2	1.74	
CdF_2	0.77	ZrO_2	0.66	OLi_2	1.70	
				$SeCu_2$	0.91	
MnF_2	0.68	TeO_2	0.67			Тип рутила
ZnF_2	0.62	PbO_2	0.64			
FeF_2	0.62	SnO_2	0.56			
CoF_2	0.60	NbO_2	0.53			
NiF_2	0.59	MoO_2	0.52			
MgF_2	0.59	WO_2	0.52			
		OsO_2	0.51			
		IrO_2	0.50			
		RuO_2	0.49			
		TiO_2	0.48			
		VO_2	0.46			
		MnO_2	0.39			

места OCa, а двувалентные (Mg) и одновалентные (Li, Na, Cu) катионы (X) — места F, — отношение $R_M : R_X$ тоже не спускается ниже этой границы 0.70.

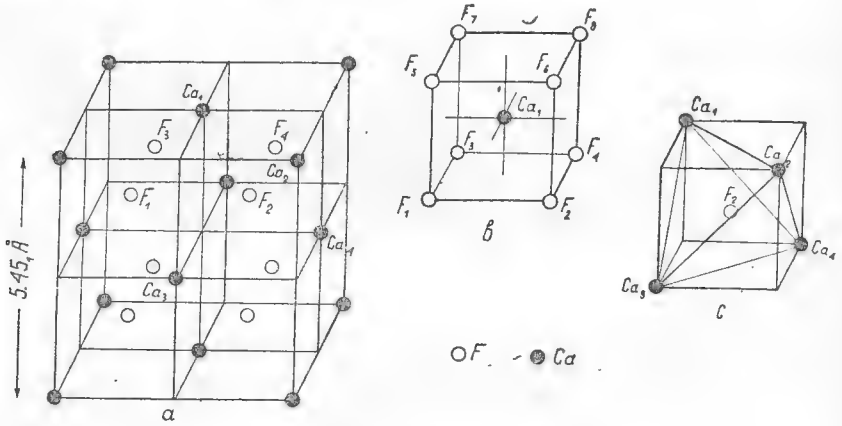
Раз такая связь границы двух структур с отношением $R_M : R_X$ подмечена, можно попытаться дать этой связи геометрическое объяснение. Гольдшмидтом найдено такое объяснение. Сущность его мы разъясним следующим образом.

Оно исходит из предположения, что эффективные сферы анионов должны касаться сфер ближайших к ним катионов и обратно. Собственно говоря, это предположение есть следствие из определения эффективной сферы атома.

Далее это объяснение опирается на приблизительное постоянство эффективных радиусов каждого элемента в „сравнимых“ друг с другом структурах (каковы, например, структуры типов NaCl, CsCl, CaF_2, TiO_2).

Теперь рассмотрим изображенную на фиг. 6 структуру флюорита CaF_2. Из этой фигуры видим, что каждый атом Ca окружен 8 равно-

отстоящими от него атомами (фиг. 6*a* и 6*b*), занимающими вершины куба, центром которого служит данный атом Ca. Выясним геометрические пределы существования структуры этого типа. Назовем для этого элемент, атомы которого сидят на местах Ca, общей буквой M, а элемент, занимающий позиции F, — буквой X. Если мы будем здесь рассматривать вместо атомов эффективные взаимно-касающиеся сферы их, то в случае равенства радиусов $R_X = R_M$ соответствующие им шары могут удовлетворить структуре 6*a* — 6*b*: при $R_X = R_M$ шары X можно приложить к шару M согласно фиг. 6*b*.



Фиг. 6. Структура флюорита CaF_2.

Если мы будем, сохраняя R_M неизменным, увеличивать радиусы R_X шаров с центрами в точках F фиг. 6*b*, но так, чтобы шары с центрами в F касались шаров с центрами в Ca, то наступит момент, когда шары X(F) коснутся друг друга. Нетрудно вычислить отношение $R_M : R_X$ для этого случая. С этой целью проще всего сделать разрез куба фиг. 6*b* диагональной плоскостью 110, т. е. пл. $F_1\,F_4\,F_8\,F_5$. На фиг. 7 изображен такой разрез. Здесь $X_1\,X_5$ — ребро куба фиг. 6*b*, а $X_1\,X_4$ — диагональ квадрата грани того же куба.

Поэтому

$$X_1 X_4 = X_1 X_5 \sqrt{2} = 2R_X \sqrt{2}.$$

Далее из $\Delta M_1 X_1 m$ и из предыдущего равенства:

$$(R_X + R_M)^2 = R_X^2 + (mM_1)^2 = R_X^2 + \left(\frac{X_1 X_4}{2}\right)^2 = R_X^2 + 2R_X^2 = 3R_X^2,$$

откуда

$$R_X + R_M = R_X \sqrt{3};$$

следовательно

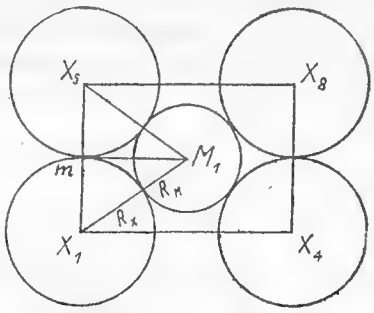
$$R_M = R_X(\sqrt{3} - 1)$$

$$R_M : R_X = \sqrt{3} - 1 = 0.7321.$$

Видим, что отношение это получилось близким к границе двух структур в табл. 17.

Дальнейшее увеличение этого отношения $R_M : R_X$ возможно лишь путем уменьшения R_M. Но при этом шары X уже не могут сближаться, а потому шар M (фиг. 7) отстанет от них, не будет более касаться их, что нарушит первое из двух указанных выше условий.

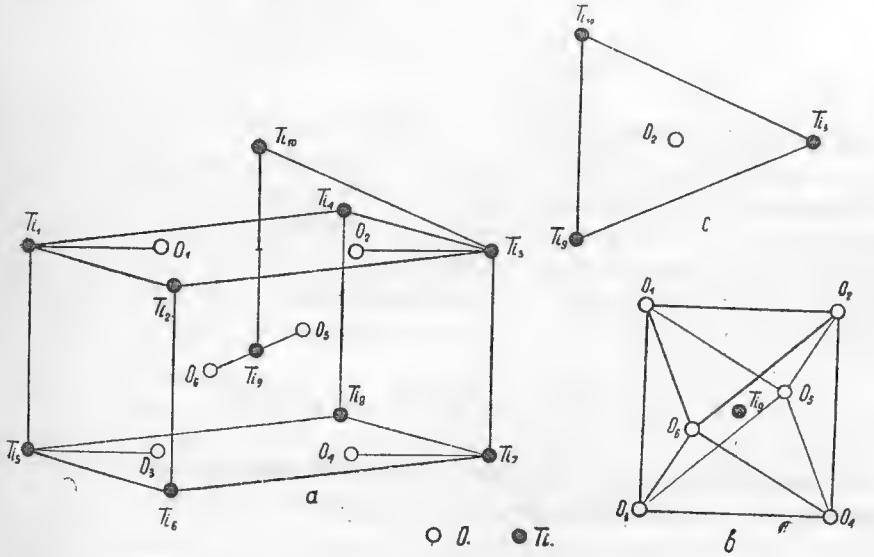
Поэтому нижним пределом отношения $R_M : R_X$ для структуры MX_2 типа флюорита является число 0.7321.



Фиг. 7. Разрез структуры MX_2 типа флюорита (фиг. 6*b*) плоскостью (110).

Нетрудно вычислить и верхний предел. Из фиг. 6*c* видим, что каждый атом X(*F*) окружен в этой структуре четырьмя равноотстоящими от него атомами M (Ca), расположенными по вершинам тетраэдра. При увеличении R_M наступит момент, когда эффективные сферы этих атомов M коснутся друг друга (касаясь в то же время сферы атома X). Подобно предыдущему можно вычислить, что в этот момент $R_M : R_X = 4.45$.

Итак, структура типа флюорита геометрически возможна лишь при соотношении: $4.45 \geqslant R_M : R_X \geqslant 0.73$.

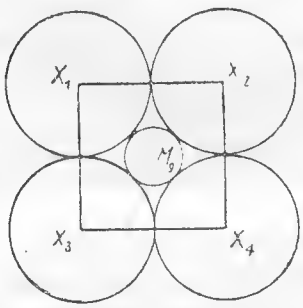


Фиг 8. Структура рутила TiO_2. Для рутила: $Ti_6 - Ti_7 = 4.58$ Å; $Ti_5 - Ti_1 = 2.95$ Å; $Ti_9 - O_6 = 2.01$ Å; $Ti_9 - O = 1.92$ Å.

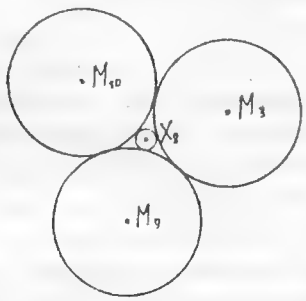
Если отношение эффективных радиусов ионизованных атомов выходит за эти пределы, то такое соединение должно иметь иную кристаллоструктуру. В частности структура рутила (фиг. 8) для него будет воз-

можна и в том и в другом случае, т. е. и при $R_M : R_X > 4.45$ и при $R_M : R_X < 0.73$, по крайней мере недалеко от этих пределов, потому что, как это видно из фиг. 8*a*, *b*, *c*, в этой структуре каждый атом M (Ti) окружен не 8, а лишь 6 атомами X (O), расположенными по вершинам октаэдра, близкого к правильному. При отношении $R_M : R_X = 0.73$ эти 6 атомов еще не будут касаться друг друга, и следовательно может итти еще и дальнейшее уменьшение $R_M : R_X$ до известного предела. Предел этот легко вычисляется из фиг. 9:

$$R_M : R_X = \sqrt{2} - 1 = 0.4142.$$



Фиг. 9. Разрез структуры MX_2 типа рутила (фиг. 8) плоскостью (110) в идеальном случае правильного октоэдра O_1, O_2, O, O_3, O_4, O_6.



Фиг 10. Разрез структуры MX_2 типа рутила (фиг. 8) плоскостью (110) в идеальном случае правильного треугольника Ti_3, Ti_9, Ti_{10}.

Верхний же предел для этой структуры определяется из того, что каждый атом X (O_2 на фиг. 8*c*) окружен тремя равноотстоящими атомами M (Ti), расположенными по вершинам равнобедренного треугольника (близкого к правильному), а не четырьмя (по тетраэдру), как было в случае CaF_2 (фиг. 6*c*). Поэтому при отношении $R_M : R_X = 4.45$ шары *M* еще не будут касаться друг друга, и возможно дальнейшее увеличение до предела, который в случае правильного треугольника легко найдется из фиг. 10:

$$R_M : R_X = \frac{3}{2\sqrt{3} - 3} = \frac{3}{0.4642} = 6.46.$$

Итак, структура рутила может существовать в более широких геометрических пределах, чем структура флюорита, а именно:

$$6.46 > R_M : R_X > 0.41 \text{ (приблизительно).}$$

[Мы говорим здесь „приблизительно“, потому что вследствие того, что структура типа рутила не полигирной (кубической), а тетрагирной сингонии и октаэдр и треугольник, фигурировавшие в наших вычислениях, могут здесь отклоняться от правильного октаэдра и правильного треугольника, как это и имеется в реальных кристаллах этой структуры.]

Совершенно подобным же образом получаются геометрические пределы и для других структур. Сопоставим сделанные выше вычисления для типов CaF_2 и TiO_2 с результатами подобных же вычислений для типов CsCl (фиг. 3), NaCl (фиг. 2) и ZnS (фиг. 4) в виде такой таблицы (табл. 18).

На примере ряда разнообразных соединений табл. 17 мы видели, что таким образом вычисленный нижний предел возможности структуры типа CaF_2 $R_M : R_X = 0.73$ приблизительно отвечает границе между структурами типа флюорита и типа рутила у реальных кристаллов этого ряда веществ.

ТАБЛИЦА 18

Геометрические пределы возможности структур главнейших типов

Тип	Отношение эффективных радиусов
CaF_2	$4.45 > R_M : R_X > 0.73$
TiO_2	$6.46 > R_M : R_X > 0.41$
CsCl	$1.37 > R_M : R_X > 0.73$
NaCl	$2.41 > R_M : R_X > 0.41$
ZnS	$4.45 > R_M : R_X > 0.22$

То же подтверждается и для других рядов веществ. Например, в группе соединений типа с формулой MX, где M = Mg, Ca, Sr, Ba, а X = O, S, Se, Te, отношение $R_M : R_X$ изменяется от 1.06 (для BaO) до 0.41 (для MgSe) и лишь для MgTe спускается до 0.37. Теперь оказывается, что все эти соединения имеют кристаллическую структуру типа NaCl, за исключением MgTe, обладающего структурой типа вуртцита (фиг. 5). Из вышеприведенных цифр мы видели, что нижний предел возможности структуры типа NaCl есть как раз $R_M : R_X = 0.41$.

Однако, следует и здесь указать, что эта законность, подмеченная Гольдшмидтом, не всегда оправдывается. Для того, чтобы это показать, нет нужды выискивать какие-либо мало известные ряды соединений, достаточно взять столь хорошо изученную группу, как галоидные соли щелочных металлов. Выше (табл. 3) уже говорилось, что соединения типа MX, где M = Li, Na, K, Rb, Cs, а X = F, Cl, Br, I, кристаллизуются со структурой типа NaCl (фиг. 2) все кроме трех, CsCl, CsBr, CsI, имеющих структуру типа CsCl (фиг. 3). Если теперь, пользуясь табл. 1, вычислить отношение $R_M : R_X$ для всех этих соединений и расположить их в ряд по убыванию этого отношения, то получится такая картина (табл. 19).

Заметим, что взаимоотношение структур типов CsCl и NaCl совершенно аналогично взаимоотношению структур типов CaF_2 и TiO_2 (рутила). Это ясно из следующего: 1) при переходе от типа CsCl к типу NaCl мы переходим от кубического окружения к октаэдрическому; при переходе от типа CaF_2 к типу TiO_2 — тоже; 2) геометрические пределы существования структур типа CsCl ($1.37 > R_M : R_X > 0.73$) целиком включаются в геометрические пределы структур типа NaCl ($2.41 > R_M : R_X > 0.41$) совершенно так же, как это имеется для структур CaF_2 ($4.45 > R_M : R_X > 0.73$) и TiO_2 (рутила) ($6.46 > R_M : R_X > 0.41$).

Поэтому казалось бы, что мы в праве ожидать, что подобно тому как это было для второй пары структур (CaF_2 — TiO_2), мы и для первой пары

ТАБ

Отношение ионных радиусов в груп

Соединение	LiI	LiBr	LiCl	NaI	NaBr	NaCl	LiF	KI
$R_M : R_X$	0.35	0.40	0.43	0.45	0.50	0.54	0.59	0.6

(CsCl — NaCl) найдем, что приблизительной границею их будет $R_M : R_X = 0.73$. Однако табл. 19 ясно показывает, что здесь эта закономерность вовсе отсутствует. Правда, все три соединения со структурой типа CsCl (а именно CsCl, CsBr, CsI) находятся в этой таблице выше предела 0.73, но выше этого же предела находится и пять других соединений, имеющих, однако, структуру типа NaCl. Геометрические пределы при этом, правда, не нарушаются, так как структура типа NaCl возможна при $R_M : R_X > 0.73$ (вплоть до 2.41), но намечавшееся в ряду типов $CaF_2 — TiO_2$ правило, что из всех геометрически возможных для данного $R_M : R_X$ типов структуры данное соединение выбирает для себя ту, в которой имеется максимальное окружение атомов одного элемента равноотстоящими атомами другого, здесь не оправдывается. Например, для CsF геометрически возможны типы и NaCl (с 6-кратным окружением) и CsCl (с 8-кратным окружением); но структура CsF аналогична NaCl.

Отсюда мы видим, что правило геометрических пределов для разных структур можно считать в этом случае подтвержденным. (К случаям его нарушения мы еще вернемся). Правило же максимального окружения — нет.

Таким образом, вопрос о том, почему KF, RbF, CsF, RbCl и RbBr избирают для себя структуру типа NaCl, а не типа CsCl, — остается открытым. А вместе с тем становится открытым и вопрос, почему CsCl, CsBr и CsI кристаллизуются в структуре типа CsCl (фиг. 3), а не типа NaCl (фиг. 2).

Теперь о нарушениях правила геометрических пределов. Из разобранных выше примеров отметим два факта такого нарушения: 1) ZrO_2 (табл. 17) с отношением $R_M : R_X = 0.66 (< 0.73)$ имеет структуру типа флюорита, а не рутила, как бы ему полагалось по его $R_M : R_X$; 2) так же точно LiI (табл. 19) с соотношением $R_M : R_X = 0.35 (< 0.41)$ имеет структуру типа NaCl, а не ZnS, как ему полагалось бы по его отношению $R_M : R_X$ (см. табл. 18). В. М. Гольдшмидт пытается объяснить эти отклонения ссылкою на энергию решетки. Во всяком случае эти отклонения несомненно свидетельствуют лишь об одном, что допущение постоянства эффективных радиусов ионов, лежащее в основе правила геометрических пределов существования каждой данной структуры, не всегда справедливо. Иногда по причинам нам неизвестным эти радиусы меняются настолько, что данная структура кажется существующей вне необходимых для нее геометрических пределов, потому что отношение $R_M : R_X$ данного вещества выведено по значениям эффективных радиусов, не отвечающим этой структуре.

ЦА 19

галоидных солей щелочных металлов

KBr	RbI	NaCl	KCl	**CsI**	RbBr	RbCl	**CsBr**	**CsCl**	KF	RbF	CsF
0.68	0.68	0.73	0.73	**0.75**	0.76	0.82	**0.84**	**0.91**	1.00	1.12	1.24

В заключение этой главы упомянем о том, что выявление В. М. Гольдшмидтом таких рядов или групп веществ, которые при совершенно аналогичном химическом составе, например MF_2 или MO, распадаются на две (или более) подгруппы с разными структурами (см., напр., табл. 17 или 19), потребовало некоторого термина для обозначения таких рядов. В пределах каждой подгруппы, например, от BaF_2 до CdF_2 или от MnF_2 до MgF_2 (табл. 17), мы имеем так называемые изоморфные ряды или группы [совершенно-изоморфные если члены группы дают смешанные кристаллы, и несовершенно-изоморфные в обратном случае (12, 293)]. Для обозначения же всего ряда от BaF_2 до MgF_2 в целом В. М. Гольдшмидт применил термин изоморфно-морфотропная серия, назвав факт изменения структуры морфотропией. Выбор этого термина нельзя признать удачным по двум причинам. Во-первых, он был уже применен П. Гротом (13) совсем в другом смысле, именно в смысле закономерных изменений формы кристаллов в зависимости от замещения в их составе одного компонента другим (14, 205). В этом смысле термины „морфотропия“, „морфотропная“ группа уже укоренились в кристаллографии. Во-вторых, буквальное значение этого термина (*μορφή* — форма, *τροπή* — перемена, поворот) согласуется с применением его Гротом и не согласуется с применением его Гольдшмидтом. Для факта, установленного Гольдшмидтом, был бы лучше термин в роде „тектотропия“.

Таким образом, если у П. Грота морфотропия была фактом близким по своему содержанию факту изоморфии (близости форм при близости состава), то у В. М. Гольдшмидта понятие „морфотропия“ близко к понятию полиморфии: первая есть перемена структуры у близких по составу веществ, вторая — перемена структуры у тождественных по составу веществ.

XII. Зависимость кристаллической структуры от поляризационных свойств атомов

Прекрасное изложение роли поляризации атомов в современной теории структуры кристаллов содержится в работе В. М. Гольдшмидта и его сотрудников Т. Барта, Г. Лунде, В. Цахариасена „Законы кристаллохимии“ (4, VII, 58).

Начало этой главы я изложу главным образом по этой работе с небольшими дополнениями.

Поляризацией ионов или нейтральных атомов называется возбуждение в них электрического момента под влиянием электрического поля. При поляризации может происходить смещение положительного ядра атома или иона по отношению к окружающей его электронной оболочке. Вместе с тем изменяются форма и размеры атома или иона.

„Способностью к поляризации“ a данного иона (или атома) называется по М. Борну и В. Гейзенбергу (4, VII, 59) отношение возбужденного в этом ионе электрического момента p к напряжению E возбуждающего этот момент поля. Таким образом, $p = aE$ (ср. 12, 243).

Возбуждающее поляризацию электрическое поле в интересующих нас сейчас случаях создается ионами, окружающими данный ион.

Как „способность к поляризации“, так и „поляризующее действие“ данного иона на соседние различны у разных ионов.

Способность к поляризации a падает с возрастанием положительного заряда иона и возрастает с возрастанием отрицательного заряда иона. Например, способность к поляризации у ионов щелочных металлов больше, чем у ионов щелочноземельных. С другой стороны при одном и том же заряде способность к поляризации возрастает с увеличением ионного радиуса и обратно. Отсюда вытекает (см. фиг. 1), что, например, K сильнее поляризуется, чем Na и Li при равных условиях.

Что касается поляризующего действия данного иона на соседние, то оно возрастает с зарядом иона независимо от его знака (потому что с увеличением заряда увеличивается напряжение создаваемого им поля); затем поляризующее действие возрастает с уменьшением радиуса иона (при равных зарядах) потому, что при этом растет напряжение поля вследствие приближения к возбуждающему его заряду иона.

Роль взаимной поляризации ионов рисуется в следующем виде:

1. В случае двух ионов, действующих друг на друга в свободном состоянии, например в случае газообразной HCl, происходит максимальная их деформация и максимальное сближение их друг с другом, так что расстояния между центрами ионов оказываются гораздо меньше суммы радиусов, вычисленных по кристаллическим структурам. Это один крайний случай.

2. В случае расположения ионов в виде высокосимметричной кристаллической структуры, когда каждый катион симметрично окружен несколькими равноотстоящими от него анионами, а каждый анион симметрично окружен несколькими равноотстоящими от него катионами, — действие поляризации в общем случае не может проявиться сильно, не может произойти ни сильной деформации, ни сильного сжатия ионов. Лишь в исключительных случаях сочетания особо сильно поляризующих и особо сильно поляризуемых ионов может получиться сильное их сближение, т. е. сокращение их эффективных радиусов. Именно это по мнению В. М. Гольд-

шмидта и происходит у трудно растворимых соединений. Таким образом, именно в сильной поляризации ионов он видит общую причину как сравнительно трудной растворимости, так и одновременного уменьшения межатомного расстояния у некоторых соединений, например у LiF (табл. 3 и 5), у TlCl, TlBr, TlI (табл. 7), у AgCl, AgBr, AgI (табл. 8). Как мы видели выше, их межатомные расстояния значительно меньше суммы ионных радиусов аниона и катиона, найденных в других соединениях тех же элементов.

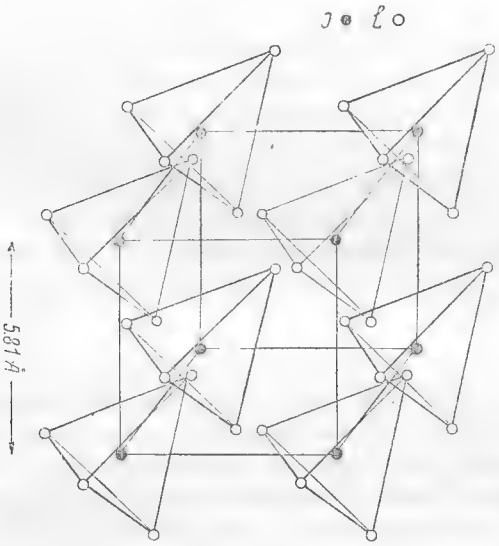
Здесь само собою напрашивается одно возражение. Почему происходит сильная поляризация у AgCl и не происходит таковая у NaCl? Эти соединения имеют одинаковую структуру, одинаковые анионы, а у катиона Na^{1+} радиус меньше, чем у катиона Ag^{1+} (табл. 1 и фиг. 1). Поэтому поляризующее действие Na^{1+} должно бы быть сильнее, чем действие Ag^{1+}. Подобные противоречия показывают, что в теории поляризации атомов в кристаллах далеко не все можно считать в настоящее время ясным.

Но продолжим изложение хода мыслей В. М. Гольдшмидта в этой области.

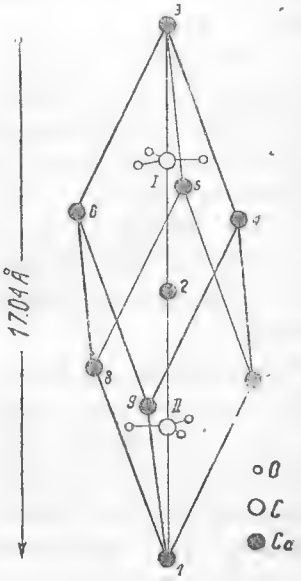
3. В промежуточных случаях мы имеем и промежуточные результаты. Мы не касаемся здесь поляризации ионов в жидкостях, а рассмотрим лишь это явление в менее симметричных кристаллических структурах. Если какой-либо ион не окружен симметрично ионами противоположного знака, то взаимная их поляризация может быть настолько сильной, что пары или группы их могут образовывать внутри кристаллической структуры обособленные комплексы, или электрически-нейтральные (молекулы), или электрически-заряженные (радикал-ионы). Так возникают молекулярные и радикал-ионные решетки. Примером первых может служить кристаллическая решетка тетраиодметана CI_4 (фиг. 11) (8, 614), примером вторых решетка кальцита $CaCO_3$ (фиг. 12) (8, 292). В первой группы CI_4 обособлены друг от друга, во второй такими же обособленными группами являются четверки атомов CO_3. Решетки солей кислородных кислот по преимуществу принадлежат к последнему типу. В группах атомов, образующих радикал-ионы, межатомные расстояния оказываются значительно меньше суммы ионных радиусов, вычисленных по типичным ионным решеткам (табл. 1 и фиг. 1). Так, например, в кальците расстояние C — O (фиг. 12) равно 1.24 Å, между тем один радиус аниона O^{2-} по табл. 1 равен 1.32Å.

Как электрически-нейтральные, так и заряженные обособленные группы атомов в решетках могут быть или конечными по своему строению (обособленные друг от друга группы CO_3 в кальците), или бесконечными. Бесконечными они являются, например, в так называемых слоистых и цепочковых решетках, в которых обособленные группы атомов образуют бесконечные в структуре вытянутые по плоскости слои или бесконечно вытянутые по прямой линии цепочки, прерываемые лишь внешними границами кристалла.

Слоистые и цепочковые решетки хорошо изучены, например, у силикатов,-первые у слюд, хлоритов, каолинита и др. пластинчатых минералов, вторые у пироксенов, амфиболов, т. е. у столбчатых минералов (15 или 16). Я приведу здесь более простую слоистую решетку, в которой по В. М. Гольдшмидту особенно ясно сказывается полярязация ионов. Это решетка иодистого кадмия CdI_2 (фиг. 13) тригирной сингонии (8, 161). [$CdCl_2$ имеет



Фиг. 11. Молекулярная решетка тетраиодметана CI_4. Атомы I образуют правильные тетраэдры вокруг атомов C. Координаты одного атома I: $x_1 = y_1 = z_1 = (0.23 \pm 0.02) \times 5.81$ Å. Другие атомы I расположены согласно с симметрией C — I = 2.32 Å.

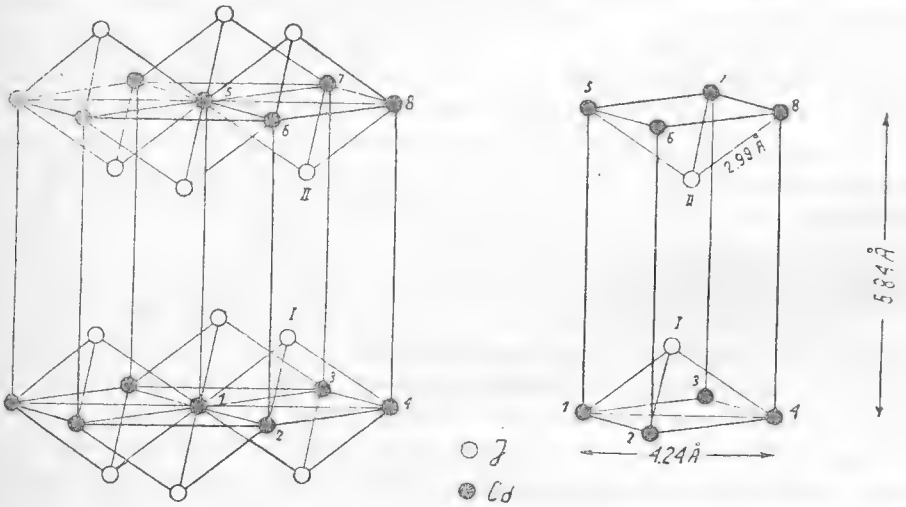


Фиг. 12. Радикал-ионная решетка кальцита CO_3Ca: атомы C и O образуют обособленные группы CO_3.
$Ca_1 - Ca_3 = 17.04$ Å;
$Ca_2 - Ca_4 = 4.04$ Å;
$C_1 - Ca_3 = 4.26$ Å;
C—O=1.24Å; Ca—O=2.37Å.

в общем сходную с фиг. 13 структуру (8, 742)); это соединение по составу аналогично CdF_2, которое в свою очередь аналогично CaF_2 и притом не только по составу, но и по структуре (см. выше табл. 17)].

Однако, в то время, как для CdF_2 мы имели $R_{Cd} : R_F = 0.77$ (> 0.73), для $CdCl_2$ и CdI_2 мы получаем (по цифрам табл. 1) $R_{Cd^{2+}} : R_{Cl^-} = 0.57$ и $R_{Cd^{2+}} : R_{I^{1+}} = 0.47$, т. е. получаем отношение радиусов ниже предельного (0.73) для структуры типа флюорита. Поэтому ясно, что ни $CdCl_2$, ни CdI_2 не могут кристаллизоваться со структурою типа CaF_2. Согласно табл. 17 мы в праве были бы ожидать для них структуры типа рутила, но, как видим из фиг. 13, этого нет, структура здесь своеобразна. Своеобразие ее заключается прежде всего в том, что она — тригирной сингонии. Далее в том, что атомы располагаются в ней резко обособленными парал-

лельными друг другу слоями. При этом каждый такой слой состоит из средней плоскости, занятой ионами Cd, расположенными в виде выполняющей его сети правильных треугольников или сети центрированных правильных шестиугольников; если представить себе эти ионы кадмия в виде касающихся шаров, то эффективные ионные шары иода положены в треугольные ямки, образованные шарами кадмия, сверху и снизу, — верхние через один треугольник и нижние через один треугольник и притом так, что верхние не приходятся над нижними. Таким образом каждый слой в этой решетке состоит последовательно из трех слоев атомов: I — Cd — I,



Фиг. 13. Слоистая решетка CdI_2.

Каждый атом аниона (I^{1-}) „касается“ при этом катионов только одной своей стороной, а не окружен равноотстоящими анионами симметрично со всех сторон. Принимая это во внимание, а также то, что подобной структурой обладает также $Cd[OH]_2$, где $[OH]^{1-}$ — типичный диполь, т. е. группа атомов, обладающая электрическим моментом, — В. М. Гольдшмидт полагает, что и ион I^{1-} здесь превращен в диполь. Причину этого превращения он видит как раз в поляризации ионов, обращая внимание на то, что ион I^{1-}, вследствие своего большого объема (см. табл. 1 или фиг. 1), обладает особенно большой способностью к поляризации. Поэтому под влиянием ионов Cd^{2+} ионы I^{1-} меняют свою форму и сближаются с некоторыми ионами Cd^{2+}. Происходит явление, подобное образованию молекулы (см. выше на примере HCl) или группировке атомов в радикалы (CO_3 в случае кальцита). Действительно, из фиг. 13 мы видим, что расстояние Cd — I равно здесь 2.99 Å. Между тем из табл. 1 находим $R_{Cd^{2+}} + R_{I^{1-}} = 1.03 + 2.20 = 3.23$ Å. Каждый слой атомов I — Cd — I имеет формулу CdI_2 (в чем нетрудно убедиться подсчетом атомов); химические валентности атомов в нем насыщены, он является электрически нейтраль-

ной системой, представляя собой гигантскую плоскую молекулу. О силах связи между двумя соседними такими слоями мы будем говорить далее.

Заметим, что HgI_2 с отношением $R_{Hg^{2+}}:R_{I^-}=1.12:2.20=0.51$ дает также слоистую решетку, но тетрагирной сингонии (8, 178). Как видим, у Hg^{2+} заряд равен заряду Cd^{2+}, а ионные радиусы их (1.03 и 1.12) близки друг к другу. Если же мы возьмем два элемента, стоящие в одной строке с Cd, именно Ag и Sn, из которых ион первого имеет меньший заряд и больший ионный радиус: $R_{Ag^{1+}}=1.13$ (табл. 1), а второй имеет больший заряд и меньший ионный радиус: $R_{Sn^{4+}}=0.74$ (табл. 1), то окажется следующее. AgI способно давать (см. выше табл. 8) 1) ионную решетку типа NaCl, 2) решетку типа сфалерита (фиг. 4), и, наконец, 3) гексагирную решетку типа вуртцита (фиг. 5) (с намечающейся слоистостью), несколько сходную с рассмотренной решеткою CdI_2. В то же время оказывается, что SnI_4 дает уже типичную молекулярную решетку. Другими словами, у AgI влияние поляризации выражено слабее, а у SnI_4 сильнее, чем у CdI_2. Это хорошо согласуется с указанными в начале этой главы правилами, формулирующими зависимость поляризующей способности ионов от зарядов (валентности) и размеров.

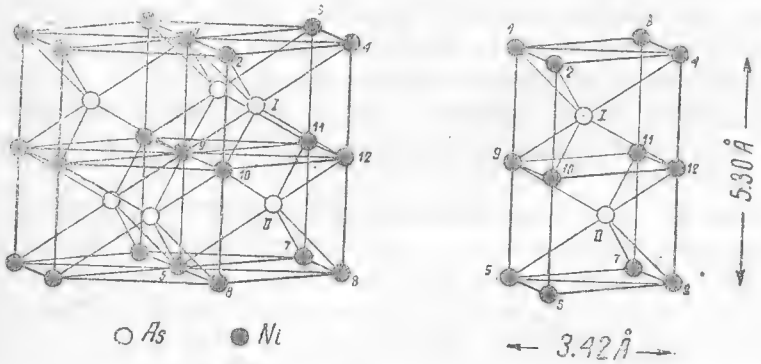
Однако, нетрудно найти факты и противоречащие этим правилам. Так в ряду галоидных солей одновалентных металлов можно было бы ожидать, что влияние поляризации в выше изложенном смысле больше скажется для NaI и LiI, нежели для AgI, так как $R_{Na^{1+}}=0.98$ и $R_{Li^{1+}}=0.78$, а $R_{Ag^{1+}}=1.13$, т. е. первые два меньше последнего при одинаковых зарядах. Однако, NaI и LiI дают типичные ионные решетки типа NaCl (табл. 3), не обнаруживая склонности к образованию ни молекулярных, ни даже слоистых решеток. Так же точно из двух соединений LiF и LiCl, имеющих структуру типа NaCl, на первом должно было бы сильнее сказаться влияние поляризации по гипотезе Гольдшмидта, потому что Cl^{1-} имеет бо́льшие размеры, чем F^{1-}. Между тем именно LiF обладает уменьшенным межатомным расстоянием Li — F, как было указано выше.

Таким образом, гипотезу о влиянии поляризации атомов и ионов на выбор данным соединением той или иной кристаллической структуры нельзя считать окончательно утвержденной. Внося известную ясность в хаос фактов, она не всегда оправдывается. Она подлежит проверке будущими исследованиями.

Явлениями поляризации, но в еще более гипотетическом виде, В. М. Гольдшмидт объясняет существование еще одного своеобразного типа структур, представляющего переход к металлическим структурам. Это тип NiAs (фиг. 14). Эта структура напоминает структуру CdI_2 (фиг. 13), отличаясь от нее тем, что в элементарной призме с ромбом в основании кроме атомов металла в вершинах имеются еще четыре атома металла на срединах вертикальных ребер.

Отметим п е р в о е, чем интересна эта структура: она свойственна многим бинарным соединениям металлов строки Fe и строки Pt с неме-

таллами S, Se, Te, Sb, As. Эти соединения примыкают к подобным же соединениям Mg, Ca, Sr, Ba с O, S, Se, Te. Они образуют обширную тектотропную („морфотропную" по Гольдшмидту) группу, члены которой



Фиг. 14. Структура никкель-арсенида (никкелина) NiAs (гексагирной сингонии).
$Ni - As = 2.43$ Å.

распадаются на две изоморфные подгруппы: 1) со структурой NaCl, подобно (Mg, Ca, Sr, Ba) × (O, S, Se, Te) и 2) со структурой NiAs (табл. 20).

ТАБЛИЦА 20

Тектотропная серия изоморфных групп некоторых соединений типа MX,

где M преимущественно металлы строк Fe, Pd, Pt, а X преимущественно O, S, Se, Te, Sb, As

	Ca	Mn	Cr	Fe	Co	Ni	Pd	Pt	Au
O	Тип		?				Тетраг.	?	?
S	NaCl			Тип			?	?	?
Se							?	?	?
Te			NiAs					?	?
As	?		NiAs ?		?		?	?	?
Sb	?								?
Sn	?	?	?	?	?		?		

Эта таблица представляет несколько пополненную мною соответственную таблицу В. М. Гольдшмидта (5, 122).

Вопросы здесь поставлены на местах несуществующих или пока структурно не изученных соединений.

Второе интересное и притом своеобразное свойство структуры типа NiAs заключается в металловидном характере кристаллов, ее имеющих.

Третье важное качество — магнитность многих из этих кристаллов.

Четвертое, что следует упомянуть, это — переменный состав многих относящихся сюда веществ: магнитный колчедан FeS содержит обычно избыток серы против этой формулы. При этом по исследованиям Альсена (5, 123) избыточная сера сидит в решетке на местах Fe, так что здесь происходит как бы изоморфное замещение железа серой. Этим парадоксальным свойством по выводам Альсена обладают также CoSe, MnSb, FeSb, так что их формулы можно было бы писать как формулы изоморфных смесей: (Fe,Se), (Co,Se) и т. д.

Наконец, пятое качество никкельарсенидной структуры, которое надо упомянуть, заключается в том, что межатомные расстояния в ней сокращены по сравнению с суммой ионных радиусов, выведенных из типичных ионных решеток (табл. 1). Например, у FeS расстояние Fe—S равно 2.45, тогда как сумма (найденная по табл. 1):

$$R_{Fe^{2+}} + R_{S^{2-}} = 0.83 + 1.74 = 2.57 \text{ Å}.$$

Особые свойства этого типа структуры Гольдшмидт связывает с тем, что она наблюдается у соединений тех элементов, которые стоят в длинных строках таблицы Менделеева. Поэтому причину своеобразия этих кристаллических структур Гольдшмидт предполагает связанной со строением атомов этих элементов, отличающихся от атомов других элементов недостатком электронов на самой внешней из оболочек, лежащих под орбитами валентных электронов, т. е. на уровне M у ряда Fe, на уровне N у ряда Pd и на уровне O у ряда Pt (о распределении электронов по оболочкам см., напр., 17, 329). С таким строением атомов этих элементов он связывает особый род поляризации в их соединениях, который и приводит к структуре типа с особыми свойствами. Насколько эта гипотеза отвечает истине, — трудно сказать, так как экспериментальная ее поверка пока отсутствует.

Для нас важно сейчас установить, что рассматриваемая структура представляет своеобразный тип, довольно распространенный в мире кристаллов, и что вещества, имеющие эту структуру, по своей непрозрачности, блеску и цвету представляют переход к металлам.

На кристаллических структурах металлических веществ мы теперь вкратце и остановимся. Кристаллы каждого металла в отдельности обнаруживают наиболее простые из известных структур (центрованный куб, центрогранный куб, гексагирную структуру Mg или Zn, сходную геометрически со структурой NiAs). Для нас здесь представляют больший интерес структуры сплавов, потому что их возникновение Гольдшмидт тоже приписывает поляризации атомов, может быть уже чрезмерно расширяя здесь это понятие.

В своих работах (5, 127—134) он придерживается той гипотезы, что металлический кристалл представляет собою один гигантский „многоядерный псевдоатом“, в котором валентные электроны являются общими

и основной чертой строения которого является то, что в нем в каркас из валентных электронов погружены отдельные положительно заряженные атомы или группы атомов (катионы). С таким строением, с легкой подвижностью валентных электронов, неприкрепленностью их к одному определенному ядру, связан ряд специфических свойств металлов: их электропроводность, легкая диффузия в них, их легкая сплавляемость и т. п.

На сложном вопросе о строении металлических кристаллов мы не имеем здесь возможности останавливаться. Мы ограничимся лишь указанием на одну эмпирическую закономерность, сюда относящуюся, открытую Юм-Ротери (Hume-Rothery) и подтвержденную Вестгреном и Фрагменом (Westgren und Phragmen) (7,132). Она заключается в том, что в интерметаллических кристаллах (кристаллах металлических сплавов) изоструктурными являются такие сплавы двух металлов, в которых химические (стехиометрические) формулы таковы, что отношение общего числа валентностей к общему числу атомов в них сохраняет свою величину.

ТАБЛИЦА 21

Изоструктурность интерметаллических кристаллов

(правило Юм-Ротери)

Состав изоструктурных кристаллов (γ-фаза)	Число валентных электронов N_e	Число атомов N_a	$N_e : N_a$
Cu_5Zn_8	$5 \times 1 + 8 \times 2 = 21$	$5 + 8 = 13$	21 : 13
Cu_9Al_4	$9 \times 1 + 4 \times 3 = 21$	$9 + 4 = 13$	21 : 13
$Cu_{31}Sn_8$	$31 \times 1 + 8 \times 4 = 63$	$31 + 8 = 39$	21 : 13

Например, изоструктурными (по Вестгрену и Фрагмену) являются такие сплавы: Cu_5Zn_8 (γ-латунь), Cu_9Al_4, $Cu_{31}Sn_8$.

Подобная же закономерность была подтверждена и для других рядов сплавов (7, 132—134).

Заметим, что обычные в минералогии случаи изоморфизма с взаимной заменой равновалентных групп атомов представляют частный случай правила Юм-Ротери. Например, $Na^{1+}Si^{4+}$ и $Ca^{2+}Al^{3+}$. Коэффициент Юм-Ротери здесь будет и в первом и во втором случае 5:2.

Значение этой закономерности умаляется однако тем, что позднейшие исследования показали, что кристаллические структуры этих трех сплавов не вполне одинаковы (8, 497—499).

Подводя итоги этой главы, можно сказать, что поляризация ионов несомненно должна играть большую роль как в колебаниях ионных радиусов в кристаллах, так и в выборе данным соединением той или иной структуры для своих кристаллов.

Однако, вводя в круг наших рассуждений это явление, мы неизбежно отрываемся от эмпирического фундамента кристаллографии и переходим в область теоретических (гипотетических) выводов. Этим я не хочу указать на нежелательность такого метода; я хочу лишь привести в ясность его сущность, исходя из общей моей тенденции в этой работе: по возможности четко отделить эмпирику от теории, факты от гипотез.

XIII. Значение „основного закона кристаллохимии" В. М. Гольдшмидта

Вопрос о причинах выбора данным химическим соединением той или иной структуры для своих кристаллов есть один из кардинальных вопросов кристаллографии. В предыдущих главах мы видели, в какой мере он освещается „основным законом кристаллохимии" В. М. Гольдшмидта.

Первый фактор, указанный в этом законе (стехиометрическая формула), несомненно существенно суживает круг мыслимых для данного соединения структур, но все же оставляет его невообразимо большим.

Второй фактор (размеры атомов или ионов) в соединении с принципом геометрических пределов для каждой структуры, формулированным пока лишь для бинарных соединений ($m > R_M : R_X > n$), позволяет понимать явление тектотропии („морфотропии" по Гольдшмидту) в рядах соединений сходного состава и позволяет иногда даже предвидеть структуру данного соединения при знании 1) структур аналогичных соединений и 2) ионных радиусов слагающих его элементов. Значение второго фактора существенно ограничивается однако изменчивостью ионных радиусов.

Третий фактор (поляризация ионов и атомов) по существу объединяет все то, что управляет этой изменчивостью эффективных радиусов. Учет этого фактора и его увязка с эмпирическим материалом несравненно труднее, чем для первых двух факторов. Эта работа лишь начата в трудах Гольдшмидта.

В окончательном итоге можно сказать, что обсуждаемый „основной закон кристаллохимии" вносит много порядка и ясности в хаос фактов структурной кристаллографии и тем способствует освещению вопроса о причинах кристаллических структур. Но он делает в то же время ясным, что мы не можем разрешить этого вопроса до конца, если не войдем глубже в изучение тех сил, действием которых создается кристалл; тех сил, познание которых тесно связано с познанием строения атома.

Остановимся вкратце на этом вопросе.

XIV. Силы сцепления в кристаллах

Вопросу о природе и характере сил сцепления в химических телах вообще и в кристаллах в частности в последнее время были посвящены работы Гримма, Антропова, Сиджвика (Sidgwick), Фаянса, Гольдшмидта, Бильца, Паулинга и ряда других исследователей (7, 94—97). На основе

этих исследований выясняются, примерно, следующие господствующие в настоящее время взгляды по этому вопросу.

Силы связи между отдельными структурными единицами в кристаллах можно разделить на такие 4 категории:

1. Силы ионной связи, т. е. силы притяжения двух противоположно заряженных ионов. Пример: связь ионов Na^{1+} и Cl^{1-} в решетке NaCl.

2. Силы валентной связи. Типичным примером этих сил являются силы связи между атомами в типичных атомных решетках, например, связь между атомами C в решетке алмаза. Вполне удовлетворительного объяснения этой связи пока не существует. Однако, в недавнее время Гейтлер и Лондон дали теорию этой связи на основе волновой механики (17, 390). Им удалось показать, что система двух атомов водорода, построенных согласно с принципами волновой механики, обладает такой потенциальной энергией, которая при некотором значении межатомного расстояния r достигает минимального значения. Это значение r и будет расстоянием равновесия такой системы. Наличие этого минимума энергии вызывается явлением резонанса между двумя системами стоячих электронных волн, отвечающих паре валентных электронов двух электрически нейтральных атомов H.

3. Силы фан дер Ваальса, действующие между электрически нейтральными молекулами. Эти силы вызываются взаимным индукционным действием двух молекул. Заряды, присутствующие на отдельных участках таких молекул, индуктируют слабые заряды на соседней молекуле и тем порождают силы сцепления этой категории, всегда весьма слабые. Такого рода силы могут развиваться как между молекулами в смысле прежней химии, так и между молекулами в смысле кристаллографическом. Примером для первого случая будет связь между отдельными молекулами в настоящей молекулярной решетке CI_4 (фиг. 11). Примером для второго случая будет связь между слоями I — Cd — I в слоистой решетке CdI_2 (фиг. 13).

4. Силы связи в металлических кристаллах. По Гольдшмидту они осуществляются тем, что положительно заряженные единицы структуры (катионы?) погружены в облако общих валентных электронов.

Резких границ между этими видами сил сцепления, повидимому, нет. Ясно, что в одном и том же кристалле могут действовать разные силы. Например, в какой-либо комплексно-ионной решетке, напр. в решетке $\{Ni[NH_3]_6\}Cl_2$, в группе NH_3 мы имеем валентные связи, между Ni и 6 группами NH_3 или силы фан дер Ваальса, или снова валентные связи и наконец между комплексом, стоящим в { } и Cl_2 — ионную связь.

Такова качественная сторона вопроса о силах, образующих кристаллическую структуру. Обзор наших сведений о количественной характеристике этих сил в общем виде не входит в задачи настоящего сообщения. Мы остановимся лишь на том применении этих количественных подсчетов, которые имеют отношение к учению об ионных радиусах.

XV. Связь между твердостью кристаллов и их строением

Прежде всего здесь уместно хотя бы кратко остановиться на зависимости механической прочности кристаллов от их строения.

Пусть мы знаем структуру кристалла, т. е. знаем, из каких частичек и как построен кристалл или данная серия кристаллов.

Пусть далее верны развитые выше представления о силах, строящих кристалл и удерживающих его частички в равновесии.

Тогда можно предвидеть, что должна существовать связь между характером и взаимным расстоянием частичек, слагающих кристалл,— с одной стороны, и его механической прочностью — с другой.

На основе данных рентгенометрического исследования кристаллических структур впервые этот вопрос в 1920—1926 гг. подвергли изучению в ряде работ А. Рейс и Л. Циммерман (18) и затем Э. Фридрих (19). На значительно большем экспериментальном материале их выводы подтвердил и пополнил в 1927 г. В. Гольдшмидт (4, VIII, 102—127).

Так как эти исследования лишь отчасти связаны с учением о ионных радиусах, то я ограничусь здесь лишь тем, что приведу две наиболее яркие иллюстрации подмеченных в этой области законностей.

Силы сцепления в кристаллах можно измерять различными способами. Один из этих способов есть измерение твердости кристаллов. Как Рейс и Циммерман, так и Гольдшмидт использовали при этом один из видов твердости, именно твердость царапания. Рейс и Циммерман работали при этом склерометром Мартенса. Гольдшмидт ограничился скалой Моса.

Если взять кристаллы с типичной ионной решеткой (например типа NaCl), то сила сцепления между их частичками, а следовательно и их твердость царапания, должны возрастать с уменьшением расстояния между ионами и с увеличением зарядов (т. е. валентности) ионов. Это ясно из того, что силы притяжения между ионами, как силы электростатические, подчиняются закону Кулона:

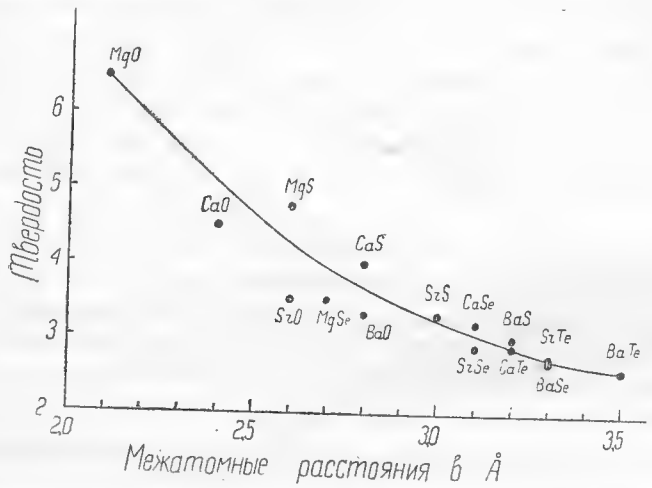
$$F = k\frac{l_1 l_2}{r_2}.$$

Поэтому, если мы возьмем какой-либо изоморфный ряд кристаллов, т. е. ряд, все члены которого обладают одинаковой структурой и аналогичной химической формулой, и если у всех членов ряда валентность ионов (а следовательно и заряды l_1, l_2) будут одни и те же, то сила сцепления (а следовательно и твердость) их будет убывать с уменьшением межионного расстояния r.

Гольдшмидтом подобрано много числовых примеров, это подтверждающих. Некоторые несогласия с этой законностью частью могут быть объяснены недостаточной точностью определения твердости методом Моса, частью же относятся на счет пресловутой поляризации ионов, т. е. остаются пока необъясненными.

Я приведу здесь диаграмму (фиг. 15), построенную мною по цифрам одного из наиболее ярких примеров Гольдшмидта (4, VIII, 107).

Эта диаграмма относится к 15 кристаллам с общей формулою MX, где M = Mg, Ca, Sr, Ba, а X = O, S, Se, Te. Этот ряд уже был нами почти целиком использован в табл. 9, а также на стр. 244, где было указано, что кристаллы всех этих соединений имеют одну и ту же структуру типа NaCl, кроме MgTe, обнаруживающего структуру типа вуртцита (гексагирный ZnS, фиг. 5).



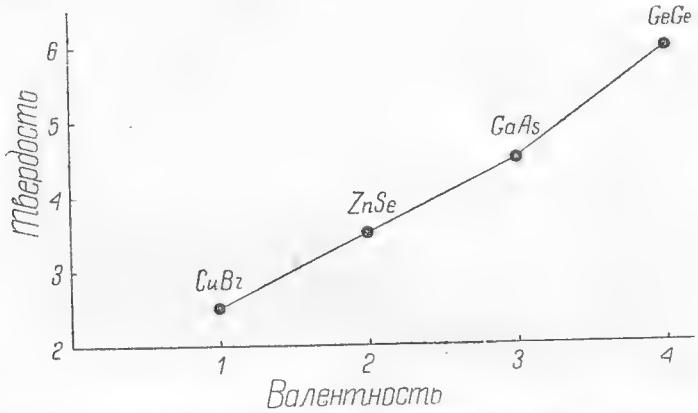
Фиг. 15. Зависимость твердости от межатомного расстояния. Структура всех 15 соединений как у NaCl. Валентности всех ионов одинаковы.

Итак, структура 15 из 16 этих кристаллов одинакова, валентности слагающих их ионов — также; межионные же расстояния различны. На графике фиг. 15 их межионные расстояния нанесены как абсциссы, а твердости — как ординаты. Хотя точки при этом ложатся довольно широкой полосою, но в общем довольно ясно видна тенденция к убыванию твердости с возрастанием расстояния между ионами.

Подобным же образом второй график (фиг. 16) иллюстрирует для одного ряда веществ связь твердости с валентностью. Здесь взяты вещества с одной и той же структурой (типа ZnS — сфалерита) и с приблизительно одинаковыми межатомными расстояниями (4, VIII, 114):

Валентность	1	2	3	4
Состав	CuBr	ZnSe	GaAs	GeGe
Расстояния частичек	2.46	2.45	2.44	2.43
Твердость	2.4	3—4	4.2	6

Ограничимся этими иллюстрациями. Перейдем теперь к работам, ставящим себе целью вычисление эффективных ионных радиусов, исходя из современных представлений о строении атомов и о силах между ними действующих.



Фиг. 16. Зависимость твердости от валентности. Структура всех четырех соединений — типа ZnS, сфалерита. Межатомные расстояния у всех четырех почти тождественные.

XVI. Теоретические вычисления ионных радиусов в кристаллах

В 1927 г. появилась работа Л. Паулинга (20), в которой он впервые вычислил теоретически (точнее — полутеоретически) ионные радиусы большинства элементов для решетки типа NaCl. Мы остановимся на этой важной работе лишь очень коротко.

В основу своих вычислений Паулинг кладет теорию строения атома в концепции волновой механики Шрёдингера. Второй — эмпирической — основой его вычислений являются межионные расстояния галоидных соединений щелочных металлов: NaF 2.31 Å; KCl 3.14 A; RbBr 3.43 A; CsI 3.85 Å. Первые три расстояния те же, которыми пользовался В. М. Гольдшмидт (табл. 3). Последнее, подобно Гольдшмидту, Паулинг получил путем вычитания 2.7% из измеренного на опыте 3.95 Å, для перехода от структуры типа CsCl к структуре типа NaCl (см. выше пояснения к табл. 2 и 5). К этим четырем экспериментальным цифрам он присоединяет пятую: ионный радиус $Li^{1+} = 0.60$, также найденный из данных эксперимента (из кристаллической структуры Li_2O).

Строение атома как одноэлектронного (H), так и многоэлектронных, в случае отсутствия поляризации его, Паулинг представляет себе в виде положительно заряженного ядра и окружающих его сферических, концентрических электронных оболочек. Под электронной оболочкой разумеется количество отрицательного электричества, отвечающее заряду одного электрона, распределенное во всем пространстве, окружающем ядро до

бесконечности; при этом плотность заряда ϱ максимальная у ядра, и она быстро убывает как некоторая показательная функция расстояния r от ядра. Поэтому оказывается: 1) что на любом конечном расстоянии r плотность заряда ϱ конечна, т. е. каждый электрон имеет, строго говоря, бесконечно-большие размеры; 2) что хотя при возрастании r плотность заряда ϱ убывает, но зато поверхность, на которой он распределен, $4\pi r^2$, возрастает; 3) что количество электричества на данной сфере радиуса r равно произведению из ее поверхности на плотность заряда $4\pi r^2 \varrho$; 4) в центре атома $r = 0$, следовательно, и поверхность сферы равна 0, и количество электричества $\varrho_0 \times 0$ равно 0; 5) с возрастанием r влияние увеличения поверхности сферы сначала сильнее, чем убыли плотности заряда и количество электричества до некоторого значения $r = r_1$ возрастает, но затем быстро падает; 6) таким образом, оказывается, что главная часть заряда электрона сосредоточена на расстояниях до 1—2—3 Å вокруг ядра.

При этом каждый электрон имеет свой радиус сферы максимального количества электричества, отвечающий радиусу электронной орбиты в модели атома Бора.

При образовании молекулы из двух ионов, на последние действуют две силы: 1) сила взаимного притяжения разноименных зарядов по закону Кулона и сила отталкивания однородно (положительно) заряженных ядер. Сначала преобладает первая сила — притяжение. Но когда электронные оболочки достаточно проникнут друг в друга, то отталкивательная сила возрастает настолько, что делается равной силе притяжения, вследствие чего наступает равновесие.

Эффективный радиус данного иона должен меняться в зависимости от того физического свойства этого иона, которое мы изучаем (20, 767). Паулинг задался целью вычислить на основе вкратце изложенных сейчас представлений эффективные радиусы ионов в кристаллах со структурой типа NaCl, т. е. те самые, которые Гольдшмидт нашел главным образом из эмпирических данных.

Он вычисляет прежде всего так называемый эффективный нуклеарный заряд или эффективный заряд атомного ядра по формуле:

$$Z^{\text{eff}} = (Z - S_S)\, e, \qquad (1)$$

где Z—атомный нумер данного элемента и следовательно Ze—истинный заряд ядра, а $S_S e$—скрадывающий (screening) часть этого заряда эффект внутренних электронов. Давая далее формулу для вычисления константы S_S (size-screening constant) для любого иона, автор получает возможность вычислить для каждого иона эффективный заряд Z^{eff}.

Затем он вводит предположение, что радиусы ионов с одинаковым расположением электронов обратно пропорциональны их эффективным нуклеарным зарядам Z^{eff}.

Следующее предположение состоит в том, что „в нормальных кристаллах со структурой типа NaCl сумма ионных радиусов равна междуионному расстоянию". „Нормальными" он называет такие структуры, в которых 1) есть касание лишь между анионами и катионами и 2) деформации ионов не превосходят таковые в структурах галоидов щелочных металлов.

На основе этих допущений остается лишь поделить указанные выше исходные междуионные расстояния NaF, KCl, RbBr, CsI на части, обратно пропорциональные эффективным нуклеарным зарядам соответствующих ионов, чтобы получить сначала ионные радиусы для Na^{1+} и F^{1-}; K^{1+} и Cl^{1-}; Rb^{1+} и Br^{1-}; Cs^{1+} и I^{1-}. К этому присоединяется радиус иона Li^{1+}, полученный из экспериментальных данных для Li_2O.

Вычисляя затем по вышеприведенной формуле (1) эффективный заряд Z^{eff} для иона каждого элемента в предположении, что он имеет заряд $+1e$ или $-1e$, т. е. что каждый из них есть ион одновалентный, и считая попрежнему, что эффективные радиусы таких одновалентных ионов обратно пропорциональны их эффективным нуклеарным зарядам Z^{eff}, можно вычислить радиусы ионов всех элементов в предположении, что эти ионы одновалентны. Эти радиусы одновалентных ионов даны в скобках на таблице Паулинга (табл. 22).

Переход к радиусам более реальных ионов, с какой-либо иной валентностью, делается затем по формуле

$$R_z = R_1 z^{-\frac{2}{n-1}}, \tag{2}$$

где R_z — искомый радиус многовалентного иона, R_1 — найденный уже радиус одновалентного иона, z — истинная валентность соответственного иона, n — коэффициент отталкивания ионов, введенный Борном. Этот коэффициент может быть получен экспериментально из наблюдений над сжимаемостью кристаллов. Основываясь на соответственных цифрах Борна и Герцфельда, Паулинг дает следующие значения n (над каждым значением поставлен знак редкого газа, структуру которого имеет данный ион).

He	Ne	Ar, Cu^{1+}	Kr, Ag^{1+}	Xe, Au^{1+}
5	7	9	10	12

(3)

Таким образом по приведенной формуле нетрудно по значениям R_1, помещенным в скобках в табл. 22, и по только что данным значениям n для соответствующей строки менделеевской таблицы, вычислить эффективные радиусы для ионов с реальной валентностью в кристаллах со структурой типа NaCl. Например, для иона Si^{4+} из радиуса одновалентного иона, данного в скобках, 0.65 Å, из $z = +4$ и из $n = 7$ (Si стоит в одной строке, с Ne) легко получаем

$$R_{Si^{4+}} = 0.65 \times (4)^{-\frac{2}{7-1}} = 0.65 \times 4^{-0.3333},$$

откуда

$$R_{Si^{4+}} = 0.41,$$

каковое число и стоит в таблице 22 без скобок у Si^{4+}.

ТАБЛИЦА 22

Ионные радиусы (в онгстремах Å), теоретический вычисленные для решеток с координационным числом 6 (типа NaCl) (по Л. Паулингу, 1927)

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
	H^{1-} 2.08 (2.08)						
He (0.93)	Li^{1+} 0.60 (0.60)	Be^{2+} 0.31 (0.44)	B^{3+} 0.20 (0.35)	C^{4+} 0.15 (0.29)	N^{5+} 0.11 (0.25)	O^{6+} 0.09 (0.22)	F^{7+} 0.07 (0.19)
Ne (1.12)	Na^{1+} 0.95 (0.95)	Mg^{2+} 0.65 (0.82)	Al^{3+} 0.50 (0.72)	C^{4-} 2.60 (4.14)	N^{3-} 1.71 (2.47)	O^{2-} 1.40 (1.76)	F^{1-} 1.36 (1.36)
				Si^{4+} 0.41 (0.65)	P^{5+} 0.34 (0.59)	S^{6+} 0.29 (0.53)	Cl^{7+} 0.26 (0.49)
Ar (1.54)	K^{1+} 1.33 (1.33)	Ca^{2+} 0.99 (1.18)	Sc^{3+} 0.81 (1.06)	Si^{4-} 2.71 (3.84)	P^{3-} 2.12 (2.79)	S^{2-} 1.84 (2.19)	Cl^{1-} 1.81 (1.81)
	Cu^{1+} 0.96 (0.96)	Zn^{2+} 0.74 (0.88)	Ga^{3+} 0.62 (0.81)	Ti^{4+} 0.68 (0.96)	V^{5+} 0.59 (0.88)	Cr^{6+} 0.52 (0.81)	Mn^{7+} 0.46 (0.75)
				Ge^{4+} 0.53 (0.76)	As^{5+} 0.47 (0.71)	Se^{6+} 0.42 (0.66)	Br^{7+} 0.39 (0.62)
Kr (1.69)	Rb^{1+} 1.48 (1.48)	Sr^{2+} 1.13 (1.32)	Y^{3+} 0.93 (1.20)	Ge^{4-} 2.72 (3.71)	As^{3-} 2.22 (2.85)	Se^{2-} 1.98 (2.35)	Br^{1-} 1.95 (1.95)
	Ag^{1+} 1.26 (1.26)	Cd^{2+} 0.97 (1.14)	In^{3+} 0.81 (1.04)	Zr^{4+} 0.80 (1.09)	Nb^{5+} 0.70 (1.00)	Mo^{6+} 0.62 (0.93)	
				Sn^{4+} 0.71 (0 96)	Sb^{5+} 0.62 (0.89)	Te^{6+} 0.56 (0.82)	I^{7+} 0.50 (0.77)
Xe (1.90)	Cs^{1+} 1.69 (1.69)	Ba^{2+} 1.35 (1.53)	РЗЭ	Sn^{4-} 2.94 (3.70)	Sb^{3-} 2.45 (2.95)	Te^{2-} 2.21 (2.50)	I^{1-} 2.16 (2.16)
	Au^{1+} 1.37 (1.37)	Hg^{2+} 1.10 (1.25)	Tl^{3+} 0.95 (1.15)	Pb^{4+} 0.84 (1.06)	Bi^{5+} 0.74 (0.98)		

РЗЭ = редко земельные элементы

La^{3+} 1.15 (1.39) Ce^{4+} 1.01 (1.27)

Примечание. Цифры в скобках — вспомогательные (при вычислениях) радиусы ионов в предположении, что все они одновалентны.

По цифрам без скобок табл. 22 Паулинга по моему предложению заведующим экспериментальной кристалломодельной мастерской Федоровского института В. П. Будаевым с помощью его сотрудников была построена модель, изображенная на фиг. 17. Здесь эффективные ионные сферы наглядно представлены шарами (из дерева), сидящими на проволочных ножках в соответственных клетках таблицы Менделеева.

Шары восьми строк таблицы, охваченных моделью, окрашены в 8 основных цветов по системе Оствальда. При этом в каждой строке от валентности 0 до валентности +8 убывает примесь белого и возрастает примесь черного цвета к основному тону. Анионы и катионы одного и того же элемента окрашены в один и тот же цвет.

Теперь представляет большой интерес сопоставить преимущественно-эмпирические ионные радиусы, полученные Гольдшмидтом, с преимущественно-теоретическими, полученными Паулингом. Это сделано в табл. 23 (стр. 280—281).

Рассматривая эти таблицы, замечаем следующее:

1. Для радиусов катионов цифры Гольдшмидта чаще больше цифр Паулинга, но далеко не всегда.

Для радиусов анионов за немногими исключениями — наоборот.

2. Отклонения одних цифр от других сильно колеблются. Для катионов пределы колебаний от —0.19 Å через 0 до +0.18 Å или в % от —47% до +25%.

Для анионов: от —0.73 Å через 0 до +0.04 Å или от —37% до +2%.

Как видим, колебания очень велики и в абсолютной величине и в процентах. Если вспомнить, что межионные расстояния в кристаллах определяются с точностью до 0.01 Å, а иногда и выше, то станет ясно, что отклонения цифр Гольдшмидта и Паулинга друг от друга далеко выходят за пределы ошибок опыта. Таким образом, утверждение (часто высказываемое) о хорошем согласии этих цифр между собою не отвечает действительности. Чтобы это еще осветить, сделаем дальнейшие выводы из табл. 23.

3. Среднее арифметическое из отклонений Δ для катионов составляет +0.03 Å для абсолютных величин или в процентах +2%.

Для анионов соответственные цифры выше: —0.16 Å или —9%.

4. Отклонений, превышающих или равных по абсолютной величине ±0.10 Å, для катионов оказывается 9 из 36, а для анионов 4 из 10, т. е. 25% и 40%.

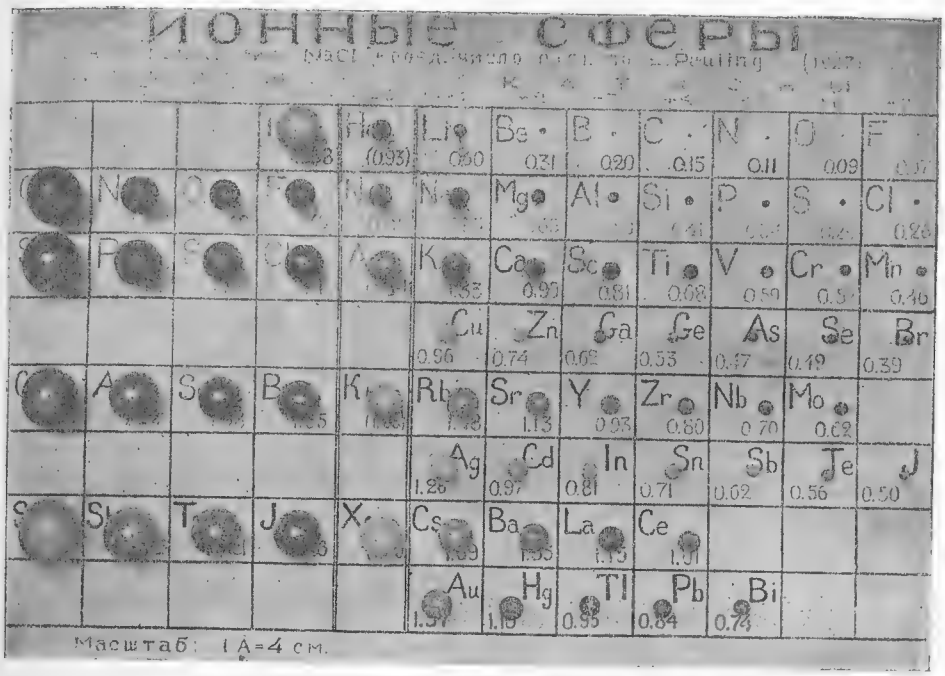
Если обратимся к значениям Δ в процентах, то отклонений, превышающих или равных по абсолютной величине 10% определяемой величины, для катионов оказывается 14 из 36 (т. е. 39%), а для анионов 2 из 10 (т. е. 20%).

Причины этих расхождений кроются как в обоих методах нахождения ионных радиусов, так и в самом существе вопроса.

Мы видели выше, что в методе Гольдшмидта во многих случаях мы можем ожидать лишь приблизительно верных результатов. Повидимому

и вычисления Паулинга нельзя считать единственно правильными, как это и было позднее показано Цахариасеном.

В то же время ясно, что эффективный радиус данного иона не остается строго постоянным даже для решеток одного и того же типа, а может меняться. В этой изменчивости радиусов лежит основная причина малой точности их определения любым методом.



Фиг. 17. Модель таблицы Менделеева с ионными сферами.

Реальны не эффективные радиусы ионов, как некоторые их константы, а реальны (или по крайней мере „более реальны“) расстояния между центрами ионов, измеряемые рентгенографически.

Несмотря на не вполне удовлетворительные результаты вычислений Паулинга, следует признать большим достижением его работы то, что она связала учение об ионных радиусах и большой эмпирический материал, накопленный структурной кристаллографией, с современной теорией строения атома.

Если Гольдшмидт правильно называет свой метод исследования в этой области индуктивным (мы бы сказали „преимущественно индуктивным“), то метод Паулинга следует назвать методом „преимущественно дедуктивным“.

Заслугой Паулинга и является то, что он первый пошел по этому пути и дал в основном уже важные результаты, требующие теперь дальнейшего уточнения и детализации.

ТАБЛИЦА 23

Сравнение преимущественно-эмпирических ионных радиусов Гольдшмидта с преимущественно-теоретическими ионными радиусами Паулинга

а) Катионы

Атомный нумер	Ион	Ионные радиусы		$\Delta = r_G - r_P$	
		Гольдшмидт r_G	Паулинг r_P	$\times 0.01$ Å	%
3	Li^{1+}	0.78	0.60	18	23
4	Be^{2+}	0.34	0.31	3	9
6	C^{4+}	0.2	0.15	5	25
7	N^{5+}	0.1—0.2	0.11	0	0
11	Na^{1+}	0.98	0.95	3	3
12	Mg^{2+}	0.78	0.65	13	17
13	Al^{3+}	0.57	0.50	7	12
14	Si^{4+}	0.39	0.41	— 2	— 5
15	P^{5+}	0.3—0.4	0.34	0	0
16	S^{6+}	0.34	0.29	5	15
19	K^{1+}	1.33	1.33	0	0
20	Ca^{2+}	1.06	0.99	7	7
21	Sc^{3+}	0.83	0.81	2	5
22	Ti^{4+}	0.64	0.68	— 4	— 6
23	V^{5+}	0.4	0.59	—19	—47
24	Cr^{6+}	0.3—0.4	0.52	—12	—30
30	Zn^{2+}	0.83	0.74	9	11
31	Ga^{3+}	0.62	0.62	0	0
32	Ge^{3+}	0.44	0.53	— 9	—20
34	Se^{6+}	0.3—0.4	0.42	— 2	— 5
37	Rb^{1+}	1.49	1.48	1	1
38	Sr^{2+}	1.27	1.13	14	11
39	Y^{3+}	1.06	0.93	13	12
40	Zr^{4+}	0.87	0.80	7	8
41	Nb^{5+}	0.69	0.70	— 1	— 1
47	Ag^{1+}	1.13	1.26	—13	—12
48	Cd^{2+}	1.03	0.97	6	6
49	In^{3+}	0.92	0.81	12	13
50	Sn^{4+}	0.74	0.71	3	4
55	Cs^{1+}	1.65	1.69	— 4	— 2
56	Ba^{2+}	1.43	1.35	8	6
57	La^{3+}	1.22	1.15	7	6
58	Ce^{4+}	1.02	1.01	1	1
80	Hg^{2+}	1.12	1.10	2	2
81	Tl^{3+}	1.05	0.95	10	10
82	Pb^{4+}	0.84	0.84	0	0
			Среднее:	$+ 0.03$ Å	$+ 2\%$

б) Анионы

Атомный нумер	Ион	Ионные радиусы		$\Delta = r_G - r_P$	
		Гольдшмидт r_G	Паулинг r_P	$\times 0.01$ Å	%
1	H^{1-}	1.54	2.08	—54	—35
8	O^{2-}	1.32	1.40	— 8	— 6
9	F^{1-}	1.33	1.36	— 3	— 2
14	Si^{4-}	1.98	2.71	—73	—37
16	S^{2-}	1.74	1.84	—10	— 6
17	Cl^{1-}	1.81	1.81	0	0
34	Se^{2-}	1.91	1.98	— 7	— 4
35	Br^{1-}	1.96	1.95	1	1
52	Te^{2-}	2.11	2.21	—10	— 5
53	I^{1-}	2.20	2.16	4	2
		Среднее:		—0.16 Å	—9%

Кроме определения эффективных радиусов ионов в работе Паулинга имеется ряд других интересных выводов, на которых мы здесь не имеем возможности останавливаться. Укажу лишь, что исходя из вычислений энергии различных решеток, Паулинг вывел геометрические границы между некоторыми парами структур иные, чем они получились у Гольдшмидта.

Сравнение тех и других дано в следующей таблице.

ТАБЛИЦА 24

Сравнение геометрических границ между различными структурами по Гольдшмидту и по Паулингу

Типы структуры	Пограничное $R_M : R_X$	
	по Гольдшмидту	по Паулингу
Флюорит > рутил	0.73	0.65
Галит > сфалерит	0.41	0.33

Следует заметить, что часть реальных примеров согласуется с первыми пределами, часть со вторыми.

XVII. Дальнейшие шаги в теоретическом определении межионных расстояний в кристаллах

К рассмотренным выше работам В. М. Гольдшмидта и Л. Паулинга примыкает работа В. Г. Цахариасена (21), появившаяся в 1931 г.

Эта работа достигает следующих двух главных целей:

1) В дополнение к правилу Паулинга для перехода от радиусов (и следовательно от межионных расстояний) одновалентных ионов к радиусам (и к межионным расстояниям) z-валентных ионов, Цахариасен дает способ перехода от межионных расстояний в структурах с координационным числом 6 (тип NaCl или рутила) к межионным расстояниям в структурах с другими координационными числами (т. е. к структурам других типов).

2) Новой проработкою эмпирических данных о межионных расстояниях он выводит с помощью двух правил пункта 1 новый набор эффективных ионных радиусов, более согласный с эмпирическими данными, нежели наборы Гольдшмидта и Паулинга.

Рассмотрим сначала первую задачу.

Теоретической основой всех вычислений Цахариасена является главным образом формула Борна для потенциальной энергии кристалла, которой Паулинг также пользуется:

$$\Phi = -\frac{Az_1 z_2 e^2}{R} + \frac{B}{R^n}. \qquad (4)$$

Здес Φ (так наз. „потенциальная энергия кристалла“) есть, по М. Борну (22, 745), та работа, которую надо затратить, чтобы построить кристалл бинарного соединения из бесконечно удаленных друг от друга ионов. При этом в вышенаписанной формуле работа эта отнесена к одной молекуле, т. е. к одной паре атомов.

В этой формуле первый член выражает работу, идущую на преодоление сил притяжения (кулоновских сил между двумя ионами), а второй член есть работа, идущая на преодоление сил отталкивания между ними.

В первом члене z_1 и z_2 — абсолютные величины валентностей обоих ионов, так что $z_1 e$ и $z_2 e$ абсолютные величины их зарядов, R — расстояние между центрами ионов. Таким образом $\frac{z_1 z_2 e^2}{r^2}$ есть кулоновская сила притяжения между ионами, а $\int_{\infty}^{R} -\frac{z_1 z_2 e^2}{r_2} dr = -\frac{z_1 z_2 e}{R}$ есть указанная выше работа, отнесенная к одной паре ионов. A есть так называемая константа Маделунга, особая для каждой структуры и равная абсолютной величине электростатической энергии на одну молекулу при $z_1 = z_2 = 1, e = 1$ и при $R = 1$.

Во втором члене Борн предполагает, что силы отталкивания между ионами обратно пропорциональны некоторой степени расстояния R. Показатель степени n зависит при этом от строения ионов, слагающих кристалл.

Именно этот коэффициент n входил в формулу (2), приведенную выше, которую ниже мы выведем из формулы (4).

B есть величина, зависящая от R и от n, а потому неизвестная (подробности об этом см. 22, 745, 746, где эта величина B обозначена через β, а расстояние R через δ). Однако, Цахариасен обходится без ее определения, исключая ее.

Итак, исходя из формулы (4) Борна, Цахариасен ставит себе прежде всего две такие задачи:

1) Обосновать теоретически зависимость межионного расстояния бинарного соединения от валентности обоих ионов и дать способ перехода от межионных расстояний для одновалентных ионов к таким же расстояниям при многовалентных ионах.

2) Обосновать теоретически ту зависимость межионных расстояний от структуры, которую, систематизируя опытный материал, индуктивно обнаружил Гольдшмидт, и дать способ перехода от межионных расстояний в одной какой-либо структуре к межионным расстояниям в другой.

Решение первой задачи автор заимствует у Паулинга, повторяя вывод последнего из формулы (4) выражения (2). Вывод этот настолько краток, что мы можем его привести полностью.

В положении равновесия потенциальная энергия кристалла Φ должна иметь минимальное значение. Следовательно:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial R} = 0.$$

Дифференцируя (4), получим:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial R} = -\frac{Az_1 z_2 e^2}{R^2_{z_1 z_2}} + \frac{B}{R^{n+1}_{z_1 z_2}} = 0;$$

$$Az_1 z_2 e^2 R^{n-1}_{z_1 z_2} = B;$$

$$R_{z_1 z_2} = \sqrt[n-1]{\frac{B}{Az_1 z_2 e^2}}. \qquad (5)$$

Для одновалентных ионов будет:

$$R_{11} = \sqrt[n-1]{\frac{B}{Ae^2}},$$

откуда:

$$R_{z_1 z_2} = R_{11} \frac{1}{\sqrt[n-1]{z_1 z_2}} = R_{11} (z_1 z_2)^{-\frac{1}{n-1}}, \qquad (6)$$

что и отвечает формуле 2 при $z_1 = z_2$, считая, что эффективные радиусы изменяются пропорционально межионным расстояниям.

Из формулы (6) вычисляем обратную:

$$R_{11} = R_{z_1 z_2} \sqrt[n-1]{z_1 z_2}. \qquad (7)$$

При помощи формулы (7) можно от какого-либо эмпирического расстояния между многовалентными ионами перейти к некоторому мнимому, вспомогательному расстоянию, какое было бы между ними при той же структуре, если бы они были одновалентны, точнее — имели бы заряды, равные заряду одного электрона. А затем — обратно: зная это вспомогательное „одновалентное" расстояние, можно с помощью формулы (6) вычислить реальное расстояние $R_{z_1 z_2}$ между теми же ионами, имеющими какие угодно валентности z_1 и z_2.

Поэтому Цахариасен подчеркивает, что особенно важно иметь значения эффективных радиусов одновалентных ионов, потому что от них с помощью формулы (6) можно всегда перейти к ионам с любой заданной валентностью.

Для удобства он вычислил заранее таблицу, содержащую значения множителя

$$k = \sqrt[n-1]{z_1 z_2}$$

для значений $n =$ от 5 до 12 и для значений $z_1 z_2 =$ от 2 до 16. При $z_1 z_2 = 2$ и $n = 12$ получилось минимальное значение этого множителя, $k = 1.065$; а при $z_1 z_2 = 16$ и $n = 2$ максимальное, $k = 2.000$; так что для восьмивалентного иона ($z_1 = 8$) межионное его расстояние от двухвалентного иона ($z_2 = 2$) будет в два раза больше, чем вспомогательное их расстояние, вычисленное в предположении одновалентности каждого из них.

Теперь о второй задаче работы Цахариасена — о выводе зависимости межионных расстояний от структуры. Решение ее принадлежит самому автору.

Как мы видели выше, для кристаллической решетки, находящейся в равновесии (формула 5):

$$R_{z_1 z_2} = \sqrt[n-1]{\frac{B}{A z_1 z_2 e^2}}.$$

Если мы вычислим $R_{z_1 z_2}$ для бинарного соединения одной и той же пары ионов, т. е. с одним и тем же $z_1 z_2$ в решетках двух типов, напр., типа CsCl и типа NaCl, и возьмем отношение этих межионных расстояний $R_{z_1 z_2}$, то получим:

$$\frac{R_{CsCl}}{R_{NaCl}} = \sqrt[n-1]{\frac{B_{CsCl}}{B_{NaCl}} \cdot \frac{A_{NaCl}}{A_{CsCl}}}. \qquad (8)$$

В первой решетке координационное число, т. е. число ионов одного элемента, окружающих ионы другого элемента, равно 8, во второй — равно 6.

Аналогично с этим мы можем написать для решеток флюорита (координационное число 8) и рутила (координационное число 6):

$$\frac{R_{CaF_2}}{R_{TiO_2}} = \sqrt[n-1]{\frac{B_{CaF_2}}{B_{TiO_2}} \cdot \frac{A_{TiO_2}}{A_{CaF_2}}}. \qquad (9)$$

Константы Маделунга A для ряда решеток вычислены, исходя из реальных их размеров, так что имеются их численные величины. Сопоставим их значения для обеих пар взятых решеток:

$$\frac{A_{NaCl}}{A_{CsCl}}=\frac{1.748}{1.762}=0.99 \quad \text{и} \quad \frac{A_{TiO_2}}{A_{CaF_2}}=\frac{4.80}{5.04}=0.95.$$

Подобным же образом найдем для перехода от решеток NaCl и TiO_2 (координационное число 6) соответственно к решеткам ZnS и SiO_2 (координационное число 4):

$$\frac{A_{ZnS}}{A_{NaCl}}=\frac{1.640}{1.748}=0.94; \quad \frac{A_{SiO_2}}{A_{TiO_2}}=\frac{4.40}{4.80}=0.92.$$

Здесь мы видим, что отношение $\frac{A_1}{A_2}$ для взятых пар решеток мало колеблется, в особенности для пар решеток с одним и тем же отношением координационных чисел (0.99 и 0.95 для первой пары и 0.94 и 0.92 для второй).

Переходя к величинам B, Цахариасен замечает, что B есть коэффициент отталкивания. Если мы рассматриваем такие решетки, у которых нет контакта анионов, то у них величина энергии отталкивания будет зависеть почти нацело от отталкивания аниона от катиона и в первом приближении пропорциональна количеству этих контактов, приходящихся на одну молекулу, т. е. координационному числу. Поэтому отношение $\frac{B_1}{B_2}$ в формулах (8), (9) и им подобных будет равно отношению координационных чисел, т. е.:

$$\frac{B_{CsCl}}{B_{NaCl}}=\frac{B_{CaF_2}}{B_{TiO_2}}=\frac{8}{6} \quad \text{и} \quad \frac{B_{NaCl}}{B_{ZnS}}=\frac{B_{TiO_2}}{B_{SiO_2}}=\frac{6}{4}.$$

Заметив, что $\frac{A_1}{A_2}$ более или менее постоянно, в особенности для решеток с одним и тем же отношением координационных чисел, мы найдем:

$$\frac{R_{CsCl}}{R_{NaCl}}=\sqrt[n-1]{\frac{8}{6}\frac{A_{NaCl}}{A_{CsCl}}} \quad \text{почти} \quad =\sqrt[n-1]{\frac{8}{6}\frac{A_{TiO_2}}{A_{CaF_2}}}=\frac{R_{CaF_2}}{R_{TiO_2}}.$$

И также:

$$\frac{R_{NaCl}}{R_{ZnS}}=\sqrt[n-1]{\frac{6}{4}\frac{A_{ZnS}}{A_{NaCl}}} \quad \text{почти} \quad =\sqrt[n-1]{\frac{6}{4}\frac{A_{SiO_2}}{A_{TiO_2}}}=\frac{R_{TiO_2}}{R_{SiO_2}}.$$

Отсюда можно положить, что и вообще отношение $\frac{R_M}{R_N}$ для двух решеток с одинаковым отношением координационных чисел $\frac{M}{N}$ остается постоянным:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{R_{12}}{R_8}=\frac{R_9}{R_6}=\frac{R_6}{R_4}=\frac{R_3}{R_2}=\sqrt[n-1]{\frac{6}{4}\times 0.927}=\sqrt[n-1]{1.391}\\&\frac{R_{12}}{R_9}=\frac{R_8}{R_6}=\frac{R_4}{R_3}=\sqrt[n-1]{\frac{8}{6}\times 0.974}=\sqrt[n-1]{1.296}\end{aligned}\right\}. \qquad (10)$$

Формулы (10) и дают возможность по межионным расстояниям двух данных ионов в одной структуре вычислять расстояния между теми же ионами в другой структуре.

Показатель n при этом зависит от конфигурации внешних электронов. Его значения даны были выше в формулах (3).

Для примера вычислим, во сколько раз должны быть увеличены межионные расстояния (а следовательно и эффективные ионные радиусы) при переходе от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl. Так как координационное число для первой структуры 6 (см. выше фиг. 2), а для второй 8 (фиг. 3), то

$$\frac{R_{CsCl}}{R_{NaCl}} = \frac{R_8}{R_6} = \sqrt[n-1]{1.296}.$$

Ион Na^{1+} (атомный нумер 11) имеет конфигурацию внешних электронов такую же, как у Ne (атомный нумер 10). Поэтому для него (из формулы 3) $n_{Na^{1+}} = 7$.

Ион Cl^{1-} (ат. нумер 17) имеет конфигурацию электронов такую, как у Ar (ат. нумер 18). Поэтому $n_{Cl^{1-}} = 9$.

Наконец ион Cs^{1+} (ат. нумер 55) имеет конфигурацию Xe (ат. нумер 54). Поэтому (из формулы 3) для него $n_{Cs^{1+}} = 12$.

Беря среднее значение n, приблизительно 9, вычисляем:

$$\frac{R_{CsCl}}{R_{NaCl}} = \sqrt[8]{1.296} = 1.033,$$

что прекрасно согласуется с найденным В. М. Гольдшмидтом эмпирически отношением 1.03 (см. табл. 2).

Цахариасен вычисляет далее таблицу значений коэффициента $\frac{R_x}{R_6}$, на который надо помножать межионные расстояния (а следовательно и эффективные ионные радиусы) в структуре типа NaCl с координационным числом 6 для перехода к межионным расстояниям в структурах с другим координационным числом x в зависимости от n. Эта таблица вычислена по формулам (10) от R_2 до R_{12} для n от 5 до 12.

Максимальное значение переходного множителя получается для R_{12} при $n = 5$, а именно:

$$\frac{R_{12}}{R_6} = 1.160 \quad (\text{при } n = 5).$$

Минимальное значение получается для R_2 при $n = 5$, а именно:

$$\frac{R_2}{R_6} = \frac{R_2}{R_3} \cdot \frac{R_3}{R_4} \cdot \frac{R_4}{R_6} = 0.793 \quad (\text{при } n = 5).$$

Пользуясь изложенными выше двумя правилами перехода от межионных расстояний для ионов с данной валентностью и для решеток с данным координационным числом к межионным расстояниям для ионов с лю-

бой иной валентностью и для решеток с любым иным координационным числом, Цахариасен поступает далее так.

Он пользуется наиболее надежными эмпирическими межионными расстояниями, избегая таких решеток, где можно предполагать контакт анионов. Так, отобранные межионные расстояния он приводит с помощью двух вышеизложенных правил к „одновалентным“ межионным расстояниям путем помножения на $\sqrt[n-1]{z_1 z_2}$ (форм. 7) и затем к межионным расстояниям для координационного числа 6 по формулам (10). Так он получает систему [illegible] ельных значений межионных расстояний.

Беря далее эффективный радиус иона K^{1+}=1.33 Å и иона Cl^{1-}= =1.81 Å, он последовательно, как и Гольдшмидт, получает эффективные радиусы целого ряда и других ионов, но в предположении, что эти ионы одновалентны и решетки имеют координационное число 6 (т. е. принадлежат к типу NaCl, рутила и т. п.).

Так получен набор „одновалентных радиусов“ Цахариасена, сгруппированный им в следующую таблицу (табл. 25).

Эти значения непосредственно сравнимы с цифрами Паулинга (табл. 22), помещенными в скобках.

ТАБЛИЦА 25

Вспомогательные „одновалентные радиусы“ ионов для структур с координационным числом 6.

По Цахариасену (1931 г.)

			H^{1-} (1.36)	Li^{1+} (0.68)	Be^{2+} (0.55)	B^{3+} (0.42)	C^{4+} (0.38)	N^{5+} (0.35)				Cl^{7+} (0.63)	
C^{4-} (2.49)	N^{3-} (2.02)	O^{2-} (1.76)	F^{1-} (1.33)	Na^{1+} (0.98)	Mg^{2+} (0.89)	Al^{3+} (0.79)	Si^{4+} (0.69)	P^{5+} (0.66)		S^{6+} (0.64)		Mn^{7+} (0.68)	
Si^{4-} (2.97)	P^{3-} (2.56)	S^{2-} (2.20)	Cl^{1-} (1.81)	K^{1+} (1.33)	Ca^{2+} (1.17)	Sc^{3+} (1.03)	Ti^{4+} (0.88)	V^{5+} (0.82)		Cr^{6+} (0.70)			
	As^{3-} (2.62)	Se^{2-} (2.29)	Br^{1-} (1.96)	Rb^{1+} (1.48)	Sr^{2+} (1.34)	Y^{3+} (1.19)	Zr^{4+} (1.07)	Nb^{5+} (0.98)		Mo^{6+} (0.90)			
	Sb^{3-} (2.77)	Te^{2-} (2.47)	I^{1-} (2.19)	Cs^{1+} (1.67)	Ba^{2+} (1.49)	La^{3+} (1.30)	Ce^{4+} (1.14)						
							Th^{4+} (1.24)						

Из них нетрудно с помощью формул (6) и (10) получить цифры, сравнимые с цифрами Гольдшмидта (табл. 1) и Паулинга (табл. 22) без скобок. В табл. 26 эти три ряда соответственных цифр наглядно сопоставлены (21, 146).

ТАБЛИЦА 26

Сравнение эффективных ионных радиусов по Гольдшмидту (G), Цахариасену (Z) и Паулингу (P)

		H^{1-}	Li^{1+}	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}
Z		1.36	0.68	0.39	0.24	0.19
G		1.27	0.78	0.34	—	0.20
P		2.08	0.60	0.31	0.20	0.15
	O^{2-}	F^{1-}	Na^{1+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
Z	1.40	1.33	0.98	0.71	0.55	0.44
G	1.32	1.33	0.98	0.78	0.57	0.39
P	1.40	1.36	0.95	0.65	0.50	0.41
	S^{2-}	Cl^{1-}	K^{1+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
Z	1.85	1.81	1.33	0.98	0.78	0.62
G	1.74	1.81	1.33	1.06	0.83	0.64
P	1.84	1.81	1.33	0.99	0.81	0.68
	Se^{2-}	Br^{1-}	Rb^{1+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}
Z	1.96	1.96	1.48	1.15	0.93	0.79
G	1.91	1.96	1.49	1.27	1.06	0.87
P	1.98	1.95	1.48	1.13	0.93	0.80
	Te^{2-}	I^{1-}	Cs^{1+}	Ba^{2+}	La^{3+}	Ce^{4+}
Z	2.18	2.19	1.67	1.31	1.06	0.89
G	2.11	2.20	1.65	1.43	1.22	1.02
P	2.21	2.16	1.69	1.35	1.15	1.01

В заключение Цахариасен приводит таблицу, сопоставляющую реальные межионные расстояния в 82 кристаллах разнообразных структур с межионными расстояниями, вычисленными по ионным радиусам его собственным, Гольдшмидта и Паулинга. При этом свои межионные расстояния он вычислил по одновалентным ионным радиусам (табл. 25), исправляя их затем на валентность и на координационное число соответственной структуры. Межионные расстояния же Гольдшмидта и Паулинга были получены непосредственно сложением выведенных этими исследователями эффективных ионных радиусов, если только искомое расстояние относилось к структуре типа NaCl или рутила. Если же структура была иного типа, то полученное сложением радиусов межионное расстояние исправлялось на координационное число, как указано выше.

Я не буду приводить здесь эту таблицу Цахариасена, но укажу те результаты, которые мною получены при ее подробном рассмотрении. Мною были вычислены отклонения межионных расстояний, вычисленных всеми тремя исследователями, от найденных опытом. И затем установлены:

1) пределы колебания этих отклонений у каждого исследователя и 2) количество отклонений $\geqslant 10$ Å у каждого исследователя, абсолютное и в процентах. Получились такие результаты:

ТАБЛИЦА 27

Характеристика отклонений межионных расстояний, вычисленных по ионным радиусам трех исследователей, от расстояний, найденных эмпирически

	Цахариасен	Гольдшмидт	Паулинг
Колебания отклонений . . .	от —8 до +16 Å	от —19 до +23 Å	от —30 до +27 Å
Количество грубых отклонений ($\geqslant 10$ Å)	2 (из 82) $2^1/_2$%	13 (из 70) 19%	27 (из 73) 37%

Как видим, таблица эта решительно говорит в пользу способа вычисления ионных радиусов по Цахариасену. Однако, не надо забывать, что таблица эта составлена автором в значительной мере по тем самым соединениям, по которым его ионные радиусы и были вычислены. Следовало бы расширить эту поверку, насколько возможно, на основе всего доступного сейчас экспериментального числового материала для того, чтобы высказать решительное суждение в пользу этого метода.

Следует еще заметить, что все изложенные выше вычисления Цахариасена оказались применимыми лишь к ионам, имеющим конфигурацию электронов, отвечающую редким газам He, Ne, Ar, Kr, Xe. Попытки автора применить тот же метод для строк Cu, Ag и Au Менделеевской таблицы не привели к удовлетворительным результатам (21, 152). Трудности, здесь возникающие, ясны из такого примера. Расстояние Ag — F (табл. 8) равно 2.46 Å, расстояние Na — F равно 2.31 Å. Первое на 0.15 Å больше второго. Между тем для Ag — Br имеем 2.88 Å и для Na — Br имеем 2.97, т. е. первое на 0.09 Å меньше второго. Если бы ионные радиусы элементов сохраняли свое значение во всех этих соединениях, этого не могло бы быть. Причиною этих отклонений Цахариасен, подобно Гольдшмидту, полагает поляризацию ионов.

На этом я закончу изложение учения об атомных и ионных радиусах в кристаллах. Добавлю, что ряд подробностей и указаний на новые работы можно найти (кроме цитированных уже основных в этой области работ) в недавно вышедшей небольшой книге О. Гасселя (23), содержащей обзор новейшей литературы по кристаллохимии.

XVIII. Заключение

Изложенное здесь учение об ионных радиусах затрагивает и освещает ряд кардинальных вопросов строения материи вообще. Как мы видели, это учение соприкасается с одной из главнейших задач структурной кристаллографии: с задачей предсказания и вычисления кристаллической структуры произвольного вещества по его заданной химической формуле.

В этом первое значение этого учения.

Второе его значение, примыкающее к только что сказанному, заключается в той связи, которую учение об ионных радиусах на данном этапе своего развития устанавливает между огромным, все накопляющимся эмпирическим материалом по структурам кристаллов, с теорией строения атома, с теорией взаимодействия ионов, с этими новейшими и полными глубокого интереса достижениями физики.

Третье значение этого учения состоит в чисто практической помощи, которую оно оказало и продолжает оказывать делу дальнейшего изучения кристаллических структур.

Наконец, четвертое значение заключается в разъяснении учением об атомных ионных радиусах многих вопросов химии, а следовательно и наук на нее опирающихся: металлографии, минералогии, геохимии, петрологии, учения о рудных месторождениях и целого ряда других еще более практических и прикладных дисциплин.

Сказанного сейчас достаточно для того, чтобы выяснить, почему верные представления об этом учении являются полезными и необходимыми широким кругам ученых и даже широким кругам практических деятелей. И я позволю себе закончить выражением надежды на то, что мой доклад послужит в нашем Союзе достижению этой полезной и важной цели.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hull. Journ. of the Franklin Institute, 1. 93. 1922. (Цитирую по: У. Г. Брэгг и У. Л. Брэгг. Рентиновы лучи и строение кристаллов. 1929. 146.)
2. У. Г. Брэгг и У. Л. Брэгг. Рентгеновы лучи и строение кристаллов. Перев. Ю. В. Вульфа и Э. В. Шпольского. 1929.
3. R. W. G. Wyckoff. The structure of crystals. 1924. 398.
4. V. M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I—VIII. Oslo. 1923—1927.
5. В. М. Гольдшмидт. Строение кристаллов и химический состав. — Успехи физики. Металлофизика. Сборник под ред. С. Т. Конобеевского. 1933. (Эта статья скомбинирована Ю. В. Ходаковым из трех статей В. М. Гольдшмидта 1926—1929 гг.)
6. В. М. Гольдшмидт. Работы по геохимии и кристаллохимии. — Сборник „Основные идеи геохимии". Здесь частью переводы, частью компилятивные статьи. То и другое сделано неважно [Zinn переводится Е. Е. Костылевой как цинк (стр. 31), Restlaugen И. Б. Боровским — как остатки щелочи, гранат (им же) называется по-русски „гарнет" (стр. 199) и т. д. Эти безграмотности сильно умаляют значение этого сборника].

7. V. M. Goldschmidt. Kristallchemie. Fortschritte d. Min., Krist. u. Petr. 1931. XV. 2. 73—146.
8. P. P. Ewald u. C. Hermann. Strukturbericht. 1931.
9. Е. С. Федоров. Основной закон кристаллохимии (Изв. Академии Наук, 1916. 435).
10. А. В. Шубников. Основной закон кристаллохимии (Изв. Академии Наук, 1922). 515—524.
11. А. В. Шубников. Кристаллография. 1925.
12. А. К. Болдырев. Кристаллография. 1934. — См. также A. K. Boldyrev. Cristalografia. 1934. Trad. español por el Dr R. Candel Vila.
13. P. Groth. Chemische Krystallographie. Einleitung. 1905.
14. H. Steinmetz. Fortschritte und Probleme der chemischen Kristallographie. Fortschr. der Min., Krist. u. Petr. **12**, 1927. 193—219.
15. W. L. Bragg. The Structure of Silicates. 1932. Русский перевод Е. К. Бродерсон под ред. проф. Н. Н. Падурова: В. Л. Брэгг. Структура силикатов. 1934.
16. А. К. Болдырев. Введение к силикатам в Рабочей книге по минералогии. 193 9—28.
17. E. Rabinowitsch u. E. Thilo. Periodisches System. Geschichte und Theorie. 1930.— Русский перевод И. М. Франка и Л. А. Тумермана: Е. Рабинович и Э. Тило. Периодическая система элементов. История и теория. 1933.
18. A. Reis und L. Zimmermann. Untersuchungen über die Härte fester Stoffe und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution. — Zeit. f. phys. Ch. **102**. 1922. 298. Über Härte und Härteanisotropie. — Zeit. f. Krist. **57**. 5. 449—493.
19. E. Friedrich. Über die Härte anorganischer Körper und die der Elemente. Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie. **18**. H. 12. 1926.
20. Linus Pauling. The Sizes of Ions and the Structure of Ionic Crystals. Journ. of the Am. Chem. Soc. **49**. 1927. № 3. 765—790.
21. W. H. Zachariasen. A Set of Empirical Crystal Radii for Ions with Inert Gas Configuration. Zeit. Krist. **80**. 137—153. 1931.
22. M. Born. Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter). 2. Aufl. 1923.
23. O. Hassel. Kristallchemie. 1934, 9—114.

Федоровский институт
(НИС Лен. Горного инст.)
Ленинград, 1934.

Дмитрий Иванович Менделеев. С портрета, сделанного в 1855 г., когда он весною этого года окончил С.-Петербургский педагогический институт (открытый в 1804 г., закрытый в 1859 г.), перед отъездом в Симферополь.

Dmitrij Ivanovič Mendeléev. D'après une photographie prise en 1855, lorsqu'il termina ses études à l'Institut Pédagogique de St. Pétersbourg (fondé en 1804, transformé en 1859), avant de partir pour Simphéropol (Crimée).

Prof. A. K. Boldyrev
Leningrad

LES RAYONS ATOMIQUES ET IONIQUES DANS LES CRISTAUX

I. Les volumes atomiques relatifs selon Lothar Meyer

Dans ce rapport je me propose d'exposer les principes essentiels de la théorie moderne des rayons ioniques et atomiques dans les cristaux et les principales conclusions auxquelles elle aboutit. Cette théorie repose entièrement sur l'étude röntgenométrique des cristaux; aussi ne s'est-elle dévelopée que tout récemment, au cours des 10-15 dernières années. Mais la question des volumes atomiques dans les corps solides est de beaucoup plus ancienne. À l'époque où Mendeléev créait son système, le chimiste allemand Lothar Meyer s'occupait de calculer les volumes relatifs des atomes dans le but de démontrer la périodicité des propriétés des éléments chimiques en fonction de leur poids atomique. Vous connaissez certainement tous la courbe des volumes atomiques r e l a t i f s de Lothar Meyer avec maxima pour les métaux alcalins et minima pour B, Al et les métaux lourds. Les volumes atomiques, qui y sont reportés en ordonnées, ont été obtenus en divisant le poids atomique par la densité. L'alternance des maxima et des minima de la courbe de Lothar Meyer confirme très expressivement la périodicité de la variation des volumes atomiques avec l'accroissement du poids atomique des éléments.

II. Premières synthèses des données sur les rayons atomiques et ioniques effectifs dans les cristaux

Telle était la situation jusqu'au moment où apparut un nouveau procédé d'analyse des cristaux, le procédé röntgenométrique. L'étude de la structure des cristaux par la méthode röntgenométrique date de la découverte de Laue, c'est-à-dire de 1912. Lorsque les données numériques relatives aux distances interatomiques des différents éléments chimiques dans ces structures furent accumulées en quantité suffisante, Hull (1) le premier les utilisa pour calculer les volumes atomiques de divers éléments chimiques. Son procédé consistait à trouver le volume atomique d'après les cristaux de chaque élément à l'état pur. D'après la structure des cristaux de cuivre, par exemple, on peut facilement déterminer la distance entre les centres des atomes de cuivre. Connais-

sant cette distance et admettant que ces atomes, ou plutôt les volumes qu'on leur attribue, ont une forme sphérique et que ces sphères se touchent, il est aisé d'obtenir leur rayon en divisant la distance par deux. Les calculs de Hull furent ensuite complétés pour les autres éléments par W. Bragg (2, 146). Les rayons atomiques ainsi obtenus pouvaient servir à calculer les rayons atomiques des éléments dont les cristaux n'étaient pas connus ou dont la structure cristalline n'était pas encore déterminée. La structure cristalline de l'élément A, et par conséquent son rayon atomique, étant connus, on pouvait calculer le rayon atomique (ou ionique) d'un élément B en déterminant la structure cristalline de quelque combinaison A_mB_n et la distance interatomique A—B.

Passant ainsi d'une combinaison à l'autre, on pouvait obtenir les rayons atomiques pour la plupart des éléments. Ce calcul, accompli par Bragg, a montré que les rayons atomiques d'un élément quelconque, déterminés d'après les cristaux de l'élément même et de ses combinaisons différentes, ne sont pas identiques. Les différences entre eux sont souvent très grandes. Dans un travail ultérieur le cristallographe-röntgenologiste américain R. Wyckoff (3) a établi que dans la moitié des cas elles peuvent atteindre 10—15% de la dimension à déterminer, mais que dans l'autre moitié des cas la concordance est tout à fait satisfaisante et parfois idéale.

Les rayons atomiques dans les cristaux, calculés par Bragg et d'autres investigateurs et reportés sur un diagramme semblable à celui de Lothar Meyer, ont révélé la même périodicité que celle constatée par L. Meyer (2). Cependant, comme je l'ai déjà dit, il se trouva indispensable d'établir pour chaque élément plusieurs rayons différents, suivant les combinaisons qui avaient servi à leur calcul. La cause de ces divergences était alors tout à fait obscure.

Tel était l'état de choses entre 1915 et 1925.

III. Les travaux de V. Goldschmidt sur les rayons atomiques et ioniques

C'est alors que V. M. Goldschmidt (à Oslo, puis à Göttingen) commenca la publication de ses travaux dans ce domaine (4, 5, 6, 7). Nous lui devons les données empiriques les plus complètes à ce jour sur les rayons atomiques et ioniques et la coordination de tous les faits concernant ces rayons en une branche séparée de la cristallochimie. Les travaux de Goldschmidt aboutirent à l'établissement d'un tableau des valeurs numériques des rayons ioniques et atomiques (tabl. 1), que j'ai représenté graphiquement sur la fig. 1.

Mais je voudrais ici ne pas m'en tenir à ces résultats finaux et m'arrêter quelque peu à la méthode même d'obtention de ces chiffres, parce qu'ils sont aujourd'hui assez largement utilisés et qu'il est indispensable de savoir d'une manière tout à fait précise comment ils ont été établis et jusqu'à quel degré de certitude nous pouvons fonder là-dessus nos conclusions et déductions.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H							
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe 27 Co 28 Ni
5	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	
6	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Ma	44 Ru 45 Rh 46 Pd
7	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	
8	55 Cs	56 Ba	57-71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os 77 Ir 78 Pt
9	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 Ab	
10	87 Vi	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U		

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Il
62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy
67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Cp

Fig. 1. Les rayons effectifs des atomes et des ions dans les structures cristallines au nombre de coordination 6 (construite d'après les données de V. Goldschmidt, 1926).

Les cercles en trait plein — les atomes neutres.
" " " pointillé — les cations.
" " " traits interrompus — les anions.

Grossissement 100 000 000 de fais (1 cm = 1 Å).

Voir les valeurs numériques dans table 1.

TABLEAU 1

Rayons atomiques (sans signe) et ioniques (avec signe + ou —) trouvés

TABLEAU I

Rayons atomiques (sans signe) et ioniques (avec signe + ou —) trouvés empiriquement (ces derniers — dans les réseaux du type de NaCl, c'est-à-dire avec l'indice de coordination 6). D'après V. Goldschmidt (1926—1931).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
H^{1-} 1.54					O^{2-} 1.32	F^{1-} 1.33			
Li 1.56	Be 1.05		C 0.77	N 0.71	O 0.60				
Li^{1+} 0.78	Be^{2+} 0.34		C^{4+} $\leqslant$0.2	N^{5+} $<$0.1—0.2					
			Si^{4-} 1.98		S^{2-} 1.74	Cl^{1-} 1.81			
Na 1.86	Mg 1.62	Al 1.43	Si 1.13		S 1.04	Cl 1.07			
Na^{1+} 0.98	Mg^{2+} 0.78	Al^{3+} 0.57	Si^{4+} 0.39	P^{5+} 0.3—0.4	S^{6+} 0.34				
K 2.23	Ca 2.21	Sc 1.51	Ti 1.49	V 1.32	Cr 1.25	Mn 1.29	Fe 1.26	Co 1.26	Ni 1.24
						Mn^{2+} 0.91	Fe^{2+} 0.83	Co^{2+} 0.82	Ni^{2+} 0.78
				V^{3+} 0.65	Cr^{3+} 0.65	Mn^{3+} 0.70	Fe^{3+} 0.67		
			Ti^{3+} 0.69	V^{4+} 0.61		Mn^{4+} 0.52			
K^{1+} 1.33	Ca^{2+} 1.06	Sc^{3+} 0.83	Ti^{4+} 0.64	V^{5+} 0.4	Cr^{6+} 0.3—0.4				
					Se^{2-} 1.91	Br^{1-} 1.96			
Cu 1.27	Zn 1.33	Ga 1.53	Ge 1.22	As 1.16	Se^{+} 1.13	Br 1.19			
	Zn^{2+} 0.83	Ga^{3+} 0.62	Ge^{4+} 0.44	As^{3+} 0.69	Se^{6+} 0.3—0.4				
			Zr 1.62	Nb 1.43	Mo 1.36		Ru 1.30	Rh 1.34	Rd 1.37
				Nb^{4+} 0.69	Mo^{4+} 0.68		Ru^{4+} 0.65	Rh^{3+} 0.68	
Rb^{1+} 1.49	Sr^{2+} 1.27	Y^{3+} 1.06	Zr^{4+} 0.87	Nb^{5+} 0.69					
			Sn^{4-} 2.15		Te^{2-} 2.11	I^{1-} 2.20			
Ag 1.44	Cd 1.49	In 1.45	Sn 1.40	Sb 1.34	Te 1.33	I 1.36			
Ag^{1+} 1.13	Cd^{2} 1.03	In^{3+} 0.92	Sn^{4+} 0.74	Sb^{3+} 0.90	Te^{4+} 0.89	I^{5+} 0.94			
		ETR	Hf 1.66	Ta 1.42	W 1.37		Os 1.31	Ir 1.35	Pt 1.38
					W^{4+} 0.68		Os^{4+} 0.67	Ir^{4+} 0.66	
Cs^{1+} 1.65	Ba^{2+} 1.43								
			Pb^{4-} 2.15						
Au 1.44	Hg 1.49	Tl 1.99	Pb 1.74	Bi 1.46					
		Tl^{1+} 1.49	Pb^{2+} 1.32						
	Hg^{2+} 1.12	Tl^{3+} 1.05	Pb^{4+} 0.84						
			Th 1.82						
			Th^{4+} 1.10		U^{4+} 1.05				

ETR, éléments de terres rares:

		Ce 1.83						
La^{3+} 1.22	Ce^{3+} 1.18		Pr^{3+} 1.16	Nd^{3+} 1.15	Il^{3+} ?	Sm^{3+} 1.13	Eu^{3+} 1.13	
	Ce^{4+} 1.02		Pr^{4+} 1.00					
Gd^{3+} 1.11	Tb^{3+} 1.09		Dy^{3+} 1.07	Ho^{3+} 1.05	Er^{3+} 1.04	Tu^{3+} 1.04	Yb^{3+} 1.00	Cp^{3+} 0.99
	Tb^{4+} 0.89							

Dans la suite de notre exposé nous proposons: 1) d'examiner en détail sur quelques exemples typiques comment Goldschmidt est arrivé aux chiffres du tableau 1; 2) de reconnaître leur degré d'objectivité; 3) d'analyser certains détails du tableau 1 et de la fig. 1 construite sur ses données; 4) d'étudier une série de conséquences découlant du tableau 1 et de la fig. 1 et, plus généralement, de la théorie des rayons atomiques et ioniques.

Il faut remarquer de primeabord que dans l'étude des rayons atomiques et ioniques des cristaux il s'agit non pas des rayons réels, mais des rayons dits apparents ou effectifs. Au figuré on peut les appeler rayons des sphères d'influence des atomes et des ions dans l'espace occupé par le cristal considéré. Les rayons de ces sphères atomiques se calculent d'après les distances interatomiques mesurées lors de la détermination de la structure cristalline, c'est-à-dire trouvées expérimentalement.

IV. Méthode employée par Goldschmidt pour le calcul des rayons ioniques

Nous allons suivre ce calcul tout d'abord sur une série d'halogénures alcalins. Mais au préalable nous devons examiner la circonstance suivante.

Le tableau 2 donne les distances interatomiques pour deux composés— le chlorure d'ammonium et le bromure d'ammonium. Ils sont intéressants du fait de leur polymorphisme, chacun d'eux cristallisant en réseaux de deux types: type du chlorure de sodium (fig. 2) et celui du chlorure de caesium (fig. 3). La distance entre les centres de gravité du groupe NH_4 et de l'atome d'halogène est indiquée sur le tableau 2 pour l'un et l'autre cas. Nous voyons qu'elle n'est pas la même. Pour la structure de type CsCl, les distances interatomiques sont de 3% environ supérieures à celles constatées pour la structure de type NaCl.

TABLEAU 2

Changement des distances interatomiques avec le passage de la structure de type CsCl à la structure de type NaCl

Distance	Type CsCl	Type NaCl		Δ	
	à la temp. ordinaire	à 250°	à la temp. ordinaire	à la temp. ordinaire moyenne	
$NH_4 - Cl$	3.54 Å	3.27	3.24	0.10	0.09
$NH_4 - Br$	3.46 Å	3.45	3.39	0.07	(3%)

Examinons maintenant le tableau 3. Une partie des chiffres qui y sont consignés ont déjà été juxtaposés par W. G. et W. L. Bragg; ici ils le sont au complet.

Parmi les sels énumérés ici CsCl, CsBr et CsI cristallisent en structure de type CsCl (fig. 3), les autres ont une structure de type NaCl (fig. 2). Le tableau 3 (comme le tableau 2) est emprunté à Goldschmidt. On y trouve indiquées les distances entre les atomes, par exemple pour LiF 2.01 Å, pour NaF 2.31 Å etc., de même que les différences Δ entre ces distances: d'un côté entre les horizontales, de l'autre entre les verticales. Les distances

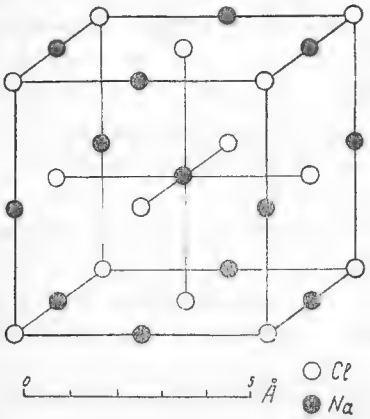


Fig. 2. La structure de NaCl.

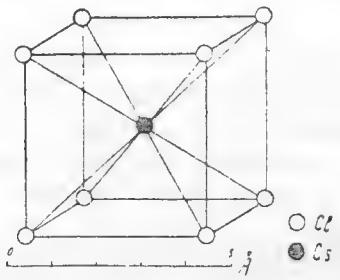


Fig. 3. La structure de CsCl.

interatomique étant données, il nous suffit de connaître le rayon de l'ion d'un quelconque des éléments figurant ici pour calculer les rayons des autres. Si le rayon de l'ion de fluor nous est connu, sachant qu'en passant des fluorures aux chlorures on observe un accroissement des distances interatomiques de 0.56—0.45 Å, nous pouvons considérer que cet accroissement pour toutes les structures de même type est égal à la valeur dont les atomes de chlore surpassent les atomes de fluor.

TABLEAU 3

Distances interatomiques dans les cristaux des halogénures alcalins
(en ångströms Å)

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb	Δ	Cs
F	2.01	0.30	2.31	0.35	2.66	0.16	2.82	0.19	3.01
Δ	0.56		0.50		0.48		0.45		0.56
Cl	2.57	0.24	2.81	0.33	3.14	0.13	3.27	0.30	3.57
Δ	0.18		0.16		0.15		0.15		0.14
Br	2.75	0.22	2.97	0.32	3.29	0.13	3.42	0.29	3.71
Δ	0.27		0.26		0.24		0.24		0.24
I	3.02	0.21	3.23	0.31	3.53	0.13	3.66	0.29	3.95

En ajoutant au rayon de l'ion de fluor la différence entre les distances interatomiques des fluorures et des chlorures (0.56—0.45 Å), nous obtiendrons le rayon de l'ion de chlore. Ajoutant à ce dernier la différence entre les distances interatomiques des chlorures et des bromures (0.18—0.14 Å) nous aurons le rayon ionique du brome; de même pour l'iode. Ainsi nous pourrons continuer pour d'autres combinaisons chimiques.

Mais, comme nous l'avons dit plus haut, tous ces calculs successifs supposent au préalable la connaissance du rayon ionique de l'un quelconque des éléments qui font partie du tableau 3.

Tous les calculs des rayons ioniques effectués par Goldschmidt ont pour base les rayons ioniques F^{1-}=1.33 Å et O^{2-}=3.2 Å, déterminés par J. A. Wasastjerna à l'aide des valeurs de la réfraction moléculaire.

Comme cet auteur a également déterminé par la même méthode les rayons ioniques de quelques autres éléments, nous sommes à même de comparer ses résultats avec ceux obtenus par V. Goldschmidt en partant seulement de $R_{O^{2-}}$ et $R_{F^{1-}}$. Nous utiliserons ce moyen de contrôle un peu plus loin.

Le tableau 4 contient les rayons ioniques de Cl, Br et I calculés à partir de F^{1-}=1.38 Å par la voie ci-dessus indiquée, c'est-à-dire en ajoutant successivement à ce nombre les différences entre deux lignes horizontales voisines du tableau 3.

TABLEAU 4

Rayons ioniques des halogènes

Rayons calculés du sel:	LiX	NaX	KX	RbX	CsX	Δ maximum	%
Rayon de F			**1.33** Å				
„ „ Cl	1.89	1.83	**1.81**	1.78	1.89	0.08 Å	4
„ „ Br	2.07	1.99	**1.96**	1.93	2.03	0.11	6
„ „ I	2.34	2.25	**2.20**	2.17	2.27	0.14	7

Les rayons définitivement admis par V. Goldschmidt pour les anions des halogènes dans les structures de type NaCl (v. le tableau 1) sont imprimés ici en caractères gras. Goldschmidt motive son choix par le fait que les différents halogénures du potassium diffèrent le moins les uns des autres par leur solubilité, en comparaison avec ceux des autres métaux du tableau 4. Nous aurons à revenir plus en détail sur le rôle de la solubilité.

Comme le montre le tableau 4, les écarts maxima par rapport aux grandeurs définitivement admises atteignent 4—7%.

Connaissant maintenant les rayons ioniques des halogènes, nous pouvons facilement déterminer à partir des distances interatomiques du tableau 3 les rayons ioniques des métaux alcalins dans ces cristaux. Il suffit pour cela, en supposant que dans ces structures les sphères des anions et des cations se touchent, de soustraire de la distance interatomique de l'un quelconque des cristaux (par exemple de 2.97 Å pour NaBr) le rayon de l'ion de l'halogène correspondant (1.96 Å pour Br). La différence donnera le rayon ionique du métal correspondant (2.97—1.96=1.01 Å pour Na).

Les rayons ioniques des métaux alcalins obtenus ainsi sont indiqués dans le tableau 5.

TABLEAU 5

Rayons ioniques des métaux alcalins

Rayons calculés du sel	Rayons de					
	Li	Na	K	Rb	Cs	Cs —3%
RF . . .	0.68 Å	**0.98**	**1.33**	**1.49**	1.68	
RCl . .	0.76	1.00	**1.33**	1.46	1.76	1.65 **1.65**
RBr . .	0.79 **0.78**	1.01	**1.33**	1.46	1.75	1.64
RI . . .	0.82	1.03	**1.33**	1.46	1.75	1.63
δ maximum	0.10 12%	0.05 5%	0.00 0%	0.03 2%		0.03 2%

Les valeurs définitivement admises par Goldschmidt sont imprimées aussi en caractères gras.

Ayant élucidé le mécanisme des calculs de Goldschmidt pour ces sels, examinons ses résultats de plus près.

Admettons que les sphères effectives des anions et des cations voisines se touchent et que le rayon ionique de chaque élément donné reste constant dans tous les sels des tableaux 3, 4 et 5. Alors la différence entre les termes correspondants de deux lignes ou de deux colonnes quelconques du tableau 3 aura une valeur constante. Or ce tableau nous montre que ce n'est pas le cas. Nous constatons des écarts considérables surtout en deux points. Premièrement LiF est séparé des sels voisins par des différences fortement aberrantes: 0.56 (au lieu de 0.48) et 0.30 (au lieu de 0.24—0.21). Deuxièmement: il en est de même pour CsCl, CsBr, CsI (0.56 au lieu de 0.50—0.45 et 0.30—0.29 au lieu de 0.19), ce qui est en relation avec le fait que ces sels ont une structure de type CsCl (fig. 3) et non pas NaCl, comme tous les autres sels du tableau 3. Nous avons déjà indiqué à propos du tableau 2 que dans les structures de type CsCl les distances interatomi-

ques sont environ de 3% plus grandes que dans celles de type NaCl. Nous trouvons ici une confirmation de cette règle empirique de Goldschmidt. Le calcul suivant l'expliquera plus clairement (tabl. 6):

TABLEAU 6

Réduction des distances interatomiques des structures CsCl, CsBr et CsI aux valeurs correspondant à la structure de type NaCl

Sels	Distances interatomiques L_{CsX} (tabl. 3)	—3%	= Distances interatomiques ramenées au type NaCl = L'_{CsX}	— Distances interatomiques pour le sel correspondant de Rb—L_{RbX} (tabl.3)	= Δ'
CsCl	3.57 Å	—0.11	=3.46	—3.27	=0.19
CsBr	3.71	—0.11	=3.60	—3.42	=0.18
CsI	3.95	—0.12	=3.83	—3.66	=0.17

Nous voyons qu'après cette correction on obtient une valeur de Δ' très proche de $\Delta = L_{CsF} - L_{RbF} = 0.19$ (tabl. 3).

Ce raisonnement n'est pas valable pour expliquer l'autre forte divergence du tableau 3, celle de LiF. Elle reste inexpliquée chez Goldschmidt; il se borne à indiquer que LiF est relativement peu soluble et que ce fait est connexe à la décroissance excessive de la distance interatomique qu'on y constate.

Les tableaux 4 et 5 renferment les mêmes divergences, vu qu'ils sont basés entièrement sur le tableau 3. Certaines valeurs sont particulièrement intéressantes au point de vue de l'estimation du degré de précision des rayons ioniques admis définitivement par Goldschmidt pour les structures de type NaCl. Il est aisé de voir que les écarts sont très considérables chez les halogènes: les écarts maxima y atteignent (tabl. 4) 4, 6 et 7% de la quantité à déterminer, c'est-à-dire sont supérieurs à la différence des distances interatomiques pour les structures de type CsCl et NaCl (3%).

Pour les rayons ioniques des métaux alcalins, ces écarts ne sont égaux à zéro que pour K, ce qui est conditionné par le mode de calcul. Pour les autres métaux, ils s'élévent à 2%, 5% et même à 12% pour LiF.

L'exemple des halogénures alcalins nous permet donc de tirer les conclusions suivantes:

a) La règle empirique de V. Goldschmidt sur la décroissance de 3% des distances interatomiques dans les structures de type NaCl en comparaison avec celles de type CsCl se trouve confirmée.

b) Une série d'autres écarts considérables des rayons ioniques, tant chez les halogènes que chez les métaux, reste pour l'instant inexpliquée. Pour LiF on établit une connexité entre sa faible solubilité et l'écart constaté (le second, bien entendu, n'est pas expliqué par la première).

L'écart constaté pour LiF pourrait s'expliquer, en accord complet avec les idées de Goldschmidt exposées plus loin, par le phénomène dit de polarisation des ions, c'est-à-dire par le changement de leur forme et la diminution de leur dimensions effectives. Nous aurons à revenir plus en détail sur ce phénomène présumé.

Passons maintenant à la détermination du rayon du cation univalent Tl^{1+}. Cet exemple nous montrera l'importance que Goldschmidt attribue à la solubilité dans la détermination des rayons ioniques.

TABLEAU 7

Cristaux	TlCl	TlBr	TlI
Distances interatomiques L_T dans les cristaux de type CsCl	3.32	3.44	3.64
$R_{X^{1-}}$ (tabl. 3)	(Cl^{1-}) 1.81	(Br^{1-}) 1.96	(I^{1-}) 2.20
$R_{Tl^{1+}} = L_{TlX} - R_{X^{1-}}$	1.51	1.48	1.44
		1.49	

Le tableau 7 rend compte du procédé suivi pour la détermination de $R_{Tl^{1+}}$. En retranchant des distances interatomiques correspondantes les rayons ioniques des halogènes établis précédemment, on a obtenu les valeurs 1.51, 1.48 et 1.44. Leur moyenne est égale à 1.48. V. Goldschmidt prend pour valeur définitive 1.49 Å (tabl. 1), proche de la moyenne. Or, conformément à la règle empirique générale ci-dessus indiquée, les distances interatomiques 3.32, 3.44 et 3.64 devraient être diminuées de 3% pour le passage de la structure de type CsCl à la structure de type NaCl. Goldschmidt n'effectue pas cette réduction pour l'unique raison que le chlorure, le bromure et l'iodure de thallium sont difficilement solubles. Leurs structures sont par conséquent comprimées, comme le montre d'après cet auteur toute une série d'autres exemples semblables. C'est pourquoi, à son avis, la diminution du rayon de cet ion par suite du passage du type CsCl au type NaCl sera approximativement compensée, pour des composés de Tl^{1+} facilement solubles, par l'augmentation du rayon par suite du passage d'un composé peu soluble à un composé facilement soluble.

Il nous faut examiner maintenant un exemple semblable qu'offrent les composés haloïdes de l'argent. Cela nous permettra de tirer quelques nouvelles conclusions (tabl. 8).

TABLEAU 8

Détermination du rayon ionique de Ag^{1+}

(Relation entre les rayons ioniques effectifs et la solubilité et le type de structure)

Cristaux	AgF	AgCl	AgBr	AgI	AgI	AgI
Type de structure	NaCl				Blende	Wurtzite
Solubilité	Facile	Difficile				
Distance interatomique L_{AgX}	2.46 Å	2.77	2.88	2.99	2.81	2.81
$R_X{}^{1-}$ (tabl. 3)	(F^{1-}) 1.33	(Cl^{1-}) 1.81	(Br^{1-}) 1.93	(I^{1-}) 2.20	2.20	2.20
$R_{Ag}{}^{1+} = L_{AgX} - R_{X^{1-}}$	**1.13**	0.96	0.95	0.79	0.61	0.61
Δ en Å		0.17	0.18	0.34	0.52	0.52
Δ en %		15%	16%	30%	46%	46%

Le rayon du cation univalent de l'argent définitivement adopté par Goldschmidt (tabl. 1) 1.13 répond à AgF. Considérons d'abord les quatre premiers sels. Nous voyons que les rayons ioniques obtenus pour AgCl, AgBr et AgI quoique ces sels donnent des cristaux du même type de structure (NaCl), diffèrent très considérablement de 1.13 (de 15—30%). Comme dans le cas de LiF, la compression de la structure est ici en relation avec la faible solubilité de ces sels. La cause de cette compression et de cette diminution de solubilité est dans le phénomène dit de polarisation des ions (et des atomes), dont nous parlerons en détail plus loin.

V. Sur la nature atomique des réseaux de type ZnS

Passons maintenant aux deux dernières colonnes du tableau 8. Les structures propres à deux modifications polymorphes du ZnS mentionnées sont représentées sur les fig. 4 et 5.

Dans la première, appartenant à la syngonie polygyrique (cubique), les atomes de soufre constituent un réseau cubique à faces centrées. Les atomes de zinc sont situés dans les centres de quatre des huit petits cubes égaux en lesquels on peut partager le grand cube, les deux petits cubes supérieurs avec les atomes de Zn en leur centre étant disposés en croix par rapport aux deux inférieurs. Dans cette structure chaque atome de Zn se trouve entouré par quatre atomes de S voisins, situés aux sommets du tétraèdre dont le centre est occupé par cet atome de Zn. Si nous appliquons de tous côtés au cube de la fig. 4, face à face, d'autres cubes identiques, nous nous convaincrons sans peine que les atomes de Zn constitueront également un réseau cubique à faces centrées, que les centres des atomes de S y seront disposés exactement de la même manière que celle que nous venons de décrire pour

les atomes de Zn dans le réseau de S et que par conséquent chaque atome de S sera entouré tétraédriquement par quatre atomes de Zn.

Les corps suivants cristallisent dans cette structure (8, 77): BeS, ZnS (sphalérite), CdS, HgS, les composés analogues de ces métaux avec Se et Te; CuCl, CuBr, CuI; AlP, GaP et les composés analogues de ces métaux avec As et Sb; InSb, SnSb, une des modifications de CSi et enfin CC (le diamant).

L'autre modification du ZnS (hexagyrique = hexagonal) présente une structure (fig. 5) dans laquelle de même chaque atome d'un élément est entouré tétraédriquement par quatre atomes de l'autre élément. La fig. 5 représente un parallélipipède élémentaire de ce réseau. C'est un parallélipipède droit dont la base est un rhombe aux angles de 60 et de 120°.

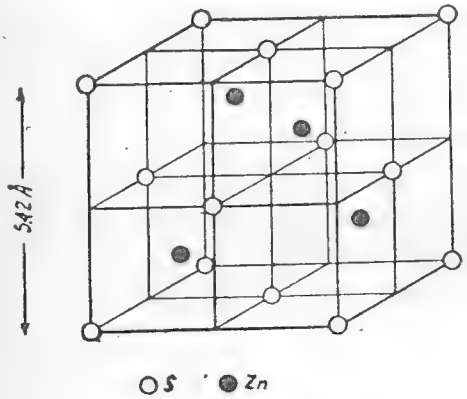


Fig. 4. La structure de la sphalérite (= blende) = = la modification polygyrique de ZnS.

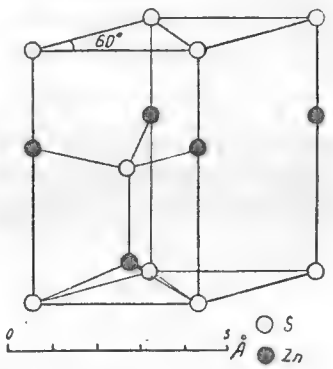


Fig. 5. La structure de la wurtzite = la modification hexagyrique de ZnS.

Les corps suivants possèdent cette structure (8, 79): NH_4F, BeO, ZnO, ZnS (wurtzite), CdS, MgTe, CdSe, AlN.

Le tableau 8 montre que pour AgI le passage de la structure de type NaCl à ces deux structures est accompagné d'un nouveau décroissement des distances interatomiques, de sorte que l'écart dans le rayon de Ag atteint déjà 46%.

En effet, supposons que dans la modification sphaléritique de AgI nous ayons un réseau ionique sans aucune compression des sphères ioniques effectives; la distance L_{AgI} serait alors égale à la somme des rayons $R_{Ag^{1+}} + R_{I^{1-}} = 1.13 + 2.20 = 3.33$. Mais en réalité nous avons ici pour distance interatomique 2.81. La différence 3.33—2.81=0.52 Å correspond aux 19% de la quantité réelle 2.81 (ou aux 46% de $R_{Ag^{1+}} = 1.13$).

Une décroissance aussi forte des distances interatomiques dans les réseaux du type de la sphalérite s'observe non seulement pour AgI, mais aussi pour une série d'autres corps.

Ce fait, ainsi que la cristallisation dans cette même structure d'une substance certainement homopolaire telle que le diamant, ont incité V. Gold-

schmidt et d'autres investigateurs à appuyer l'hypothèse émise par G. Grimm et A. Sommerfeld (4, VII, 50), suivant laquelle les atomes dans ces structures ne se trouveraient pas à l'état ionisé, mais dans un état électriquement neutre et ces réseaux seraient non pas des réseaux ioniques, mais atomiques.

V. Goldschmidt invoque encore le fait suivant à l'appui de cette manière de voir. Dans les réseaux ioniques, lorsque les particules constituant le cristal se partagent en anions et en cations à charges contraires, on peut s'attendre à une diminution des distances interatomiques à mesure de l'augmentation de ces charges, c'est-à-dire de la valence des ions. Dans les réseaux atomiques, par contre, la liaison des atomes ne se trouvera pas dans une dépendance aussi directe de leurs charges et n'influera pas sur la distance interatomique.

Une série de valeurs de telles distances montre pour les structures de type NaCl la première propriété, et pour les structures de type ZnS — la seconde (tabl. 9).

TABLEAU 9

Diminution de la distance interatomique avec l'augmentation de la valence des éléments constituant le cristal dans les cristaux de composés binaires à structure de type NaCl

Nombres atomiques	Formules	Distances interatomiques	Δ
11 + 9 = 12 + 8 = 20	NaF → MgO	2.31 → 2.10 Å	10%
19 + 9 = 20 + 8 = 28	KF CaO	2.66 2.38	12
11 + 17 = 12 + 16 = 28	NaCl MgS	2.81 2.54	11
19 + 17 = 20 + 16 = 36	KCl CaS	3.14 2.80	12
37 + 9 = 38 + 8 = 46	RbF SrO	2.82 2.59	9
11 + 35 = 12 + 34 = 46	NaBr MgSe	2.97 2.72	9
37 + 17 = 38 + 16 = 54	RbCl SrS	3.27 2.93	11
19 + 35 = 20 + 34 = 54	KBr CaSe	3.29 2.96	11
55 + 9 = 56 + 8 = 64	CsF BaO	3.01 2.75	9
37 + 35 = 38 + 34 = 72	RbBr SrSe	3.42 3.12	10
55 + 17 = 56 + 16 = 72	CsCl BaS	3.57 3.17	13
37 + 53 = 38 + 52 = 90	RbI SrTe	3.66 3.24	13
55 + 35 = 56 + 34 = 90	CsBr BaSe	3.71 3.33	12

Remarque: Tous les composés mentionnés ici ont une structure cristalline de type NaCl, seuls CsCl et CsBr ont une structure de type CsCl.

Nous constatons dans tout le groupe de composés ayant la même somme des nombres atomiques — par exemple pour RbCl, KBr → SrS, CaSe (somme = 54) — une réduction de la distance interatomique (de 3.27 et 3.29 à 2.93

et 2.96) lors du passage d'un sel quelconque à ions univalents à un sel quelconque à ions bivalents.

Il en est autrement dans les structures de type ZnS, tant pour la sphalérite (polygyrique) que pour la wurtzite (hexagyrique) (tabl. 10).

Le tableau 10 est emprunté dans l'essentiel à V. Goldschmidt (4, VII, 49) et complété et corrigé par moi conformément aux données ultérieures (8, 71—81) (21).

TABLEAU 10

Constance des distances interatomiques lors de l'augmentation de la valence des éléments constituant le cristal dans les cristaux des composés binaires à structure de type des deux modifications de ZnS

Nombres atomiques	Formules	Type de structure	Distances interatomiques
6 + 14 = 20	CSi	Sphalérite	1.89 Å
13 + 7 = 20	AlN	Wurtzite	1.87
31 + 15 = 46	GaP	Sphalérite	2.36
30 + 16 = 46	ZnS	Sphal. et wurtzite	2.35
29 + 17 = 46	CuCl	Sphalérite	2.34
32 + 32 = 64	GeGe	„	2.43
31 + 33 = 64	GaAs	„	2.44
30 + 34 = 64	ZnSe	„	2.45
29 + 35 = 64	CuBr	„	2.46
31 + 51 = 82	GaSb	„	2.64
30 + 52 = 82	ZnTe	„	2.64
29 + 53 = 82	CuI	„	2.62
48 + 34 = 82	CdSe	Sphal. et wurtzite	2.63
50 + 50 = 100	SnSn	Sphalérite	2.79
49 + 51 = 100	InSb	„	2.79
48 + 52 = 100	GdTe	„	2.79
47 + 53 = 100	AgI	Sphal. et wurtzite	2.81

Nous voyons que dans chaque groupe ayant la même somme des nombres atomiques la distance interatomique reste constante lorsque varie la valence des éléments constituant le composé.

Il convient de remarquer que les éléments correspondants des composés de chacun des groupes de ce tableau appartiennent à une seule et même ligne du tableau de Mendeléev. Examinons cette règle et les exceptions qu'elle comporte.

Dans le troisième groupe à somme des nombres atomiques égale à 64 tous les éléments appartiennent à la 5-e ligne du tableau de Mendeléev. Dans le cinquième groupe (somme égale à 100) tous se rapportent à la 7-e ligne.

Le premier, le deuxieme et le quatrième groupe sont constitués de telle manière que les premiers éléments de tous les composés d'un groupe (par exemple Ga, Zn et Cu dans le groupe 46) appartiennent à une même ligne du tableau de Mendeléev et leurs seconds éléments (P, S et Cl) — à une autre ligne. L'unique exception est CdSe, dans le groupe 82.

Cette règle est apparemment en relation avec le fait que les éléments d'une même ligne possèdent des couches électroniques identiques, sauf les électrons de valence.

C'est ainsi que, par exemple, Cu^{1+}, Zn^{2+}, Ga^{3+} et Ge^{4+} ont le même nombre d'électrons = 28 et que d'autre part Ge^{4-}, As^{3-}, Se^{2-}, Br^{1-} en ont également le même nombre, 36.

Tout en notant cette connexion constatée par Goldschmidt, il convient de remarquer qu'elle ne fournit pas l'explication des faits observés ici.

Dès que nous prenons des composés de même structure échappant à cette règle d'appartenance de leurs composants correspondant à une même ligne, aussitôt leurs distances interatomiques s'écartent de la constance, alors même que la somme de leurs nombres atomiques serait identique. On s'en rendra compte par le tableau suivant (tabl. 11), que nous avons emprunté en partie à Goldschmidt (4, VII, 49) et complété par de nouvelles données (8, 71—81).

Les distances interatomiques des composés qui figurent dans les groupes correspondants du tableau 10 sont imprimés ici en caractères gras. Nous voyons que dans chaque groupe les chiffres voisins s'écartent de ces valeurs bien loin au delà des limites de l'erreur possible.

À noter que dans ce tableau la paire de composés du dernier groupe, MgTe et AlSb, satisfait aux conditions du tableau précédent: la somme de leurs nombres atomiques est la même, 64, et les éléments correspondants se trouvent sur la même ligne dans le système périodique: Mg et Al — sur la troisième, Te et Sb — sur la septième. Cependant leurs distances interatomiques sont différentes. Si l'on ajoute à cela que CdSe, comme nous l'avons déjà dit, a la même distance interatomique que le groupe correspondant 82 du tableau 10, bien que cette combinaison ne satisfasse pas à la condition de la ligne unique — on verra clairement que la règle aperçue par Goldschmidt comporte des exceptions et exige d'être étudiée de plus près et vérifiée.

Résumons ici les arguments invoqués par V. Goldschmidt en faveur de l'état non-ionisé des atomes dans les réseaux de type ZnS, à l'inverse de leur état ionisé dans les réseaux de type NaCl.

1) La différence considérable entre les distances interatomiques des mêmes paires d'atomes dans les réseaux des deux types atteste un état différent de leurs atomes.

TABLEAU 11

Exceptions à la règle du tableau 10

Nombres atomiques	Formules	Type de structure	Distances interatomiques
6 + 6 = 12	CC	Sphalérite	1.55 Å
4 + 8 = 12	BeO	Wurtzite	1.65
14 + 6 = 20	SiC	Sphalérite	**1.89**
4 + 16 = 20	BeS	„	2.10
4 + 34 = 38	BeSe	Sphalérite	2.18
30 + 8 = 38	ZnO	Wurtzite	1.94
30 + 16 = 46	ZnS	Sphal. et wurtzite	**2.35**
13 + 33 = 46	AlAs	Sphalérite	2.44
32 + 32 = 64	GeGe	Sphalérite	**2.43**
48 + 16 = 64	CdS	Sphal. et wurtzite	2.52
12 + 52 = 64	MgTe	„	2.75
13 + 51 = 64	AlSb	Sphalérite	2.60

2) Le brusque décroissement des distances interatomiques et par suite des rayons effectifs des atomes dans les réseaux de type ZnS en comparaison avec ceux des réseaux de type NaCl, répond tout à fait aux distances et aux rayons diminués dans les réseaux cristallins des éléments, c'est-a-dire des substances homopolaires, non-ionisées. Nous aurons à revenir sur les réseaux des éléments au chapitre suivant.

3) Le réseau de type ZnS a la même structure que celui du diamant et des autres éléments de son groupe (Si, Ge, α-Sn), substances homopolaires typiques.

4) Dans les réseaux de type NaCl les distances interatomiques diminuent avec l'augmentation de la valence des éléments constituants, tandis que dans ceux de type ZnS elles restent constantes (à condition que les éléments correspondants appartiennent à une seule et même ligne du système de Mendeléev.

Il est certain que ces arguments, bien que fort sérieux, ne peuvent être considérés comme tout à fait probants, —il est indispensable de le souligner. Tant que nous n'aurons pas une explication rationnelle de cette connexion présumée entre l'état non-ionisé des atomes dans les composés binaires et les réseaux de type ZnS, la conclusion à laquelle aboutit Goldschmidt restera discutable. Le fait que les rayons effectifs d'un même élément (l'argent, par exemple, comme nous l'avons vu plus haut) sont parfois fortement variables même dans les réseaux de même type, efface toute ligne de démarcation nette entre les réseaux „ioniques" et „atomiques" et met en doute en

même temps l'existence réelle d'une pareille division. Nous reviendrons encore sur cette question. Signalons ici que le lecteur trouvera des données générales et quelques détails sur la nature atomique et ionique des édifices cristallins dans un exposé trés clair de Ch. Mauguin (24, pp. 184 et suiv.).

VI. Méthodes employées par V. Goldschmidt pour le calcul des rayons atomiques

La solution de la question du caractère „atomique" ou „ionique" des réseaux de type ZnS et NaCl, telle que nous venons de l'analyser, n'est qu'un exemple de la manière dont on résout quelquefois la question analogue du caractère des réseaux dans les autres cas.

Ce côté étant éclairci, nous pouvons continuer notre exposé.

Jusqu'ici nous nous sommes occupés des rayons effectifs des éléments dans les composés salins typiques. Examinons maintenant les rayons effectifs de ces mêmes éléments dans les cristaux des éléments purs. Comme nous l'avons indiqué en citant les travaux de Hull et de Bragg, ces rayons s'obtiennent dans les cas les plus simples en divisant par deux les distances interatomiques dans les structures des éléments correspondants.

Comme exemple je donne ici les rayons atomiques pour les métaux de la première colonne du tableau de Mendeléev (tabl. 12).

TABLEAU 12

Rayons effectifs des atomes non-ionisés des métaux de la 1-e colonne, déterminés dans les cristaux des éléments

Élément	Li	Na	K	Cu	Ag
Type de structure	cube centré			cube à faces centrées	
R_A	1.56	1.86	2.23	1.27	1.44 Å

Remarque. D'après des données plus récentes (8, p. 16 et 14) $R_{Li} = 1.515$ et $R_K = 2.25$.

Les rayons indiqués dans le tableau 12 sont ceux admis par V. Goldschmidt (v. le tabl. 1).

Comparons ces valeurs aux rayons ioniques obtenus plus haut (tabl. 1 et 5) pour ces mêmes métaux dans leurs halogénures:

	0.78	0.98	1.33	—	1.13
$R_{A^{1+}}$	Li	Na	K	Cu	Ag

Nous voyons que la différence entre les uns et les autres est beaucoup de fois plus grande que les écarts de 2—5—12% dont nous avons parlé plus haut: elle atteint environ 50% par rapport aux valeurs du tableau 12 ou 100% par rapport à celles des rayons des ions R_A.

Cet exemple montre clairement que les rayons effectifs des atomes dans les cristaux des éléments sont tous différents de ceux des cristaux des combinaisons. Pour le moment nous pouvons dire seulement que pour une partie des métaux de la 1-e colonne les premiers $R_{A^{1+}}$ sont plus grands que les derniers $R_{A^{1+}}$. La structure des cristaux de certains éléments n'a pas encore été étudiée ou n'est qu'insuffisamment connue. C'est pourquoi le procédé de détermination des rayons atomiques effectifs, indiqué ici, n'est pas applicable à ces éléments. On en est réduit à choisir des voies indirectes.

TABLEAU 13

Calcul des rayons effectifs des atomes non-ionisés de Cl, Br et I

Composés	CuCl	CuBr	CuI
Distances interatomiques .	2.34 Å	2.46	2.62
R_{Cu}	—1.27	—1.27	—1.27
R_X	1.07 (Cl)	1.19 (Br)	1.35 (I)

Comme exemple nous donnons ici la détermination des rayons effectifs des atomes non-ionisés de Cl, Br et I due à V. Goldschmidt.

Nous avons vu plus haut que d'après lui les atomes dans les cristaux de CuCl, CuBr et CuI à structure de type ZnS (sphalérite) (fig. 4) ne sont pas ionisés. Or le rayon effectif de l'atome non-ionisé de Cu nous est connu: il est égal à 1.27 Å, comme nous venons de le dire. En le soustrayant des distances interatomiques de ces cristaux, nous obtiendrons donc les rayons effectifs des atomes non-ionisés de Cl, Br et I (tabl. 13).

TABLEAU 14

Comparaison des rayons effectifs des atomes ionisés et non-ionisés de Cl, Br et I

Rayons effectifs	Cl	Br	I
de l'anion $R_{X^{1-}}$ . .	1.87	1.96	2.20
de l'atome R_X . .	1.07	1.19	1.35

Nous donnons ici aussi pour comparaison les rayons ioniques de ces mêmes éléments empruntés du tableau (tabl. 14).

Nous constatons ici, comme pour les rayons des ions et des atomes des métaux alcalins, une différence très forte entre les uns et les autres, mais en sens inverse: les rayons des ions sont ici plus grands que les rayons des atomes électriquement neutres.

Nous pouvons donc noter que pour les éléments univalents les rayons effectifs des anions sont plus grands que ceux des atomes neutres, et ces derniers sont plus grands que ceux des cations.

Cette conclusion est confirmée par les calculs des rayons effectifs de beaucoup d'autres éléments, exécutés par V. Goldschmidt d'après les méthodes ci-dessus décrites.

VII. Détermination des rayons ioniques effectifs des éléments à valence différente de 1

Les exemples précédents ne concernent que la détermination des rayons effectifs des éléments univalents. Pour les éléments bivalents, trivalents, etc. les procédés utilisés par Goldschmidt pour la détermination des rayons atomiques et ioniques ne diffèrent pas en principe de ceux décrits plus haut. Il convient seulement de remarquer qu'il n'est pas possible de trouver pour chaque élément un composé à structure cristalline de type NaCl pour la détermination du rayon ionique de cet élément justement de cette structure. Or c'est indispensable pour l'obtention de rayons comparables pour les différents éléments, puisque, comme il a été établi plus haut, les rayons ioniques d'un même élément sont différents dans les structures différentes.

Dans les cas où l'on réussit à trouver un composé à structure de type NaCl, la détermination s'effectue en partant de ce composé. Dans les cas contraires, Goldschmidt utilise des composés ayant d'autres structures. On est obligé alors, pour chaque cas particulier, de reconnaître si la structure donnée est „comparable" („kommensurabel") au type NaCl ou au type ZnS, autrement dit si les atomes y sont ionisés ou non. Il va sans dire que la solution de cette question ne repose pas sur une base bien solide.

Voici quelques exemples de déterminations:

1) Les rayons ioniques d'une série d'éléments bivalents, tant électropositifs qu'électronégatifs, se déterminent (4, VII, 20) d'une manière tout à fait analogue à celle des rayons des éléments univalents, vu que beaucoup de leurs combinaisons ont un réseau de type NaCl. Tels sont, par exemple, les composés de type AX, où A = Mg, Ca, Sr, Ba et X = O, S, Se et en partie (avec Ca et Sr) Te.

2) Mais le rayon de l'ion Al^{3+}, par exemple (=0.57 Å, v. tabl. 1), doit être déterminé (4, VII, 28) à partir de l'édifice cristallin du corindon Al_2O_3, un type original de syngonie hexagyrique, et être vérifié ensuite d'après les réseaux des aluminates $YAlO_3$ et $LaAlO_3$, dont la structure est pseudo-cubique; dans le pseudo-cube élémentaire de cette structure Y ou La sont aux sommets, Al — au centre et O — aux centres de toutes les faces, de sorte que chaque Al est entouré de huit atomes équidistants de Y ou de La et de six atomes équidistants de O.

3) Les rayons de l'ion I^{5+} (=0.94, v. tabl. 1) sont déterminés par Goldschmidt (4, VII, 42) à partir de KIO_3 et $RbIO_3$, qui ont la structure des aluminates $YAlO_3$ et $LaAlO_3$ décrits ci-dessus.

4) Le rayon de l'ion S^{6+} (=0.34, v. tabl. 1) a été déterminé (4, VII, 43) à partir de la structure de $CaSO_4$, dans laquelle comme dans celle de beaucoup d'autres sulfates, le radical SO_4 est construit de telle manière que l'atome S se trouve entouré par quatre atomes de O occupant les sommets d'un tétraèdre pas tout à fait régulier.

5) Les rayons effectifs de l'atome Mn à différents degrés d'ionisation (de valence différente) ont été obtenus à partir des structures des corps suivants:

a) pour Mn^0 électriquement neutre (R_{Mn}=1.29Å, v. tabl. 1) — à partir de la structure du γ Mn métallique (parallélipipède élémentaire tétragonal avec toutes les faces centrées);

b) pour Mn^{2+} ($R_{Mn^{2+}}$=0.91Å, v. tabl. 1) — à partir de la structure de MnO (type NaCl) avec vérification d'après MnF_2 (type du rutile TiO_2, fig. 8). Dans ce dernier la distance Mn — F s'est trouvée égale à 2.12 Å, alors que dans le premier la distance Mn — O est égale à 2.22 Å. Si l'on se rappelle que le rayon de F^{1-} = 1.33 et celui de O^{2-} = 1.32, on obtiendra par soustraction pour Mn^{2+} dans le premier cas 2.12—1.33 = 0.79 et dans le second 2.22—1.32 = 0.90. On voit donc que dans les édifices de type du rutile les distances interatomiques sont plus petites que dans ceux de type NaCl. On observe la même diminution, en comparaison avec les oxydes, dans les fluorures analogues des autres métaux semblables à Mn, Mg, Fe, Co, Ni.

c) Pour Mn^{3+} le rayon ($R_{Mn^{3+}}$ = 0.70, v. tabl. 1) a été trouvé par Goldschmidt à partir du réseau de Mn_2O_3 (7, 88 et 105) tout à fait analogue au réseau de la modification cubique (polygyrique) des éléments des terres rares, de Sm à Cp, et de Sc, Y, In, Tl (8, 262). Cette structure rappelle la structure bien connue de la fluorine CaF_2 (fig. 6), dont elle diffère par le fait que pas toutes les places du fluor de la fluorine y sont occupées par l'oxygène, en sorte qu'elle répond à la formule R_2O_3 (et non à R_2F_4, cas de la fluorine.) Chaque atome de métal y a pour voisins 6 atomes d'oxygène (8, 263). Cette structure est donc de type intermédiaire entre celle de ZnS (fig. 4) et de CaF_2 (fig. 6). Par son indice de coordination 6 elle est analogue à la structure de NaCl.

d) Pour Mn^{4+} le rayon ionique ($R_{Mn^{4+}}$=0.52, v. tabl. 1) a été déterminé par Goldschmidt (4, VII, 37) à partir de la structure de MnO_2 du type du rutile (fig. 8) où le rayon de l'ion O est admis comme précédemment égal à 1.32 Å. Dans les structures de ce type chaque atome de métal est entouré également de 6 atomes d'oxygène.

Mettons en regard maintenant les résultats obtenus pour Mn et pour I (tabl. 15).

TABLEAU 15

Décroissement des rayons effectifs des atomes avec la diminution de leur ionisation négative et l'augmentation de leur ionisation positive

Valence	1—	0	1+	2+	3+	4+	5+
R_I	2.20	1.36	—	—	—	—	0.94
R_{Mn}	—	1.29	—	0.91	0.70	0.52	—

Ce tableau confirme ce qui a été dit sur le décroissement des rayons lors du passage des atomes neutres Li, Na, K, Ag à leurs cations univalents. La règle qu'exprime le tableau 15 ne comporte aucune exception dans le tableau général (tabl. 1). Elle est illustrée d'une manière particulièrement représentative par la fig. 1 (page 294), construite par nous d'après les chiffres de Goldschmidt (tabl. 1).

Sur la fig. 1 les cercles en trait plein indiquent les dimensions des sphères effectives des atomes neutres, les cercles en pointillé — celles des cations et les cercles en traits interrompus — celles des anions, la valence des uns et des autres ions étant exprimée par le chiffre placé sur chaque cercle. En examinant cette figure nous voyons clairement que tous les cercles en pointillé des cations sont disposés à l'intérieur des cercles correspondants des atomes neutres, tandis que les cercles en trait interrompu des anions sont extérieurs à ceux-ci. Dans les cercles en pointillé (cations) le rayon diminue lorsqu'augmente la valence de l'ion d'un élément (par exemple Ti ou Tl), c'est-à-dire lorsque celui-ci perd ses électrons. Sur notre fig. 1 on ne voit pas qu'il y ait deux ou plusieurs cercles en trait interrompu pour un seul et même élément, parce que cela n'est pas indiqué non plus dans le tableau de Goldschmidt (tabl. 1).

Au point de vue physique cette règle peut se formuler comme suit: Le retranchement d'un électron à l'atome diminue le rayon effectif de ce dernier.

VIII. Facteurs dont dépend la variation des rayons effectifs des atomes

Les nombreux faits d'observation recueillis, dont nous avons donné une idée aux chapitres IV—VII, permettent de tirer les conclusions suivantes quant aux causes qui déterminent la dimension du rayon effectif ou du moins quant aux facteurs auxquels cette dimension est liée.

D'après Goldschmidt la dimension du rayon est déterminée par les causes suivantes:

1) numéro d'ordre (nombre atomique) de l'élément;

2) valence de l'atome (état électrique de l'atome de l'élément donné);

3) indice (ou nombre) de coordination, caractéristique de l'atome dans la structure donnée, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'un autre élément qui l'entourent; ce facteur est étroitement lié à la structure;

4) de notre côté nous y ajouterons le point suivant, qui résulte avec évidence de l'exposé précédent. Toutes conditions égales d'ailleurs, c'est-à-dire pour un même élément, d'une même valence et d'un même type de structure, les rayons des ions sont parfois sensiblement différents dans les différents composés d'un élément donné (v. plus haut les examples de Li et surtout de Ag); Goldschmidt relie ce fait à la différence très considérable de la solubilité de ces composés. Comme nous l'avons vu plus haut, ce n'est pas là

une explication des écarts constatés: on peut considérer plutôt la moindre solubilité comme une conséquence de la diminution du rayon ionique, qui peut être regardée comme le résultat de l'augmentation des forces de liaison à la suite de la p o l a r i s a t i o n des ions dans ces composés, c'est-à-dire de la modification de leur forme et de leurs dimensions sous l'influence des ions voisins.

Si les trois premiers facteurs peuvent être déterminés avec précision, il n'en est pas de même pour le dernier, vu que la polarisation même des atomes et des ions est à présent un phénomène hypothétique non encore susceptible d'être mesuré expérimentalement. C'est de là probablement que proviennent l'inconstance des rayons effectifs des ions et des atomes, ainsi que toutes les discordances signalées plus haut.

Arrêtons nous encore sur quelques unes de ces discordances.

Au début même de notre exposé de la méthode employée par Goldschmidt pour calculer les rayons ioniques et atomiques nous avons indiqué qu'il a pris comme valeurs initiales pour tous ses calculs et pour le tableau 1 les données de Wasastjerna:

$$R_{F^{1-}} = 1.33 \text{ Å et } R_{O^{2-}} = 1.32 \text{ Å}.$$

Nous avons vu également (p. 298) que Wasastjerna (20, 774) a donné les valeurs des rayons ioniques pour une série d'autres éléments encore. Il importe ici de comparer ces rayons avec ceux obtenus pour les mêmes éléments par V. Goldschmidt. Cela nous permettra une fois de plus de juger du degré de certitude de tous ces chiffres (tabl. 16).

TABLEAU 16

Comparaison des valeurs des rayons ioniques obtenues par Wasastjerna et par Goldschmidt

Ion	Rayon		$\Delta = R_G - R_W$	
	d'après Wasastjerna R_W	d'après Goldschmidt R_G	Å	%
O^{2-}	1.32	} Idem		
F^{1-}	1.32			
S^{2-}	1.69	1.74	0.05	3
Cl^{1-}	1.72	1.81	0.09	5
Br^{1-}	1.92	1.96	0.04	2
I^{1-}	2.19	2.20	0.01	0
Na^{1+}	1.01	0.98	—0.03	3
K^{1+}	1.30	1.33	0.03	2
Rb^{1+}	1.50	1.49	—0.01	1
Cs^{1+}	1.75	1.65	—0.10	6
Mg^{1+}	0.75	0.78	0.03	4
Ca^{2+}	1.02	1.06	0.04	4
Sr^{2+}	1.20	1.27	0.07	6
Ba^{2+}	1.40	1.43	0.03	2

On voit que dans les cas particuliers les différences atteignent 5—6% de la quantité à déterminer. Il s'ensuit que si Goldschmidt avait pris pour valeurs initiales de ses calculs non pas les rayons des ions F^{1-} et O^{2-}, mais par exemple ceux de Cl^{1-} et Ca^{2+}, il aurait obtenu dans le tableau 1 des valeurs de rayons ioniques sensiblement différentes de celles définitivement admises par lui, le degré de concordance de ces nouveaux rayons entre eux restant le même.

La conclusion générale que nous pouvons tirer de tout ce qui a été dit aux chapitres IV—VIII est que Goldschmidt a brillamment réussi à élucider une série de causes ou de facteurs qui influent sur la valeur des distances interatomiques et, par conséquent, des rayons ioniques et atomiques dans les cristaux, mais que tout de même ces résultats n'ont pas épuisé la question. Dans leur développement ultérieur la cristallographie, la physique et la chimie devront pénétrer de plus près l'essence même des liaisons interatomiques dans les cristaux afin de donner une explication complète des faits observés et des lois empiriquement établies.

IX. Facteurs déterminant la structure du cristal

Après avoir élucidé dans les chapitres précédents quels sont les facteurs qui déterminent (du moins en partie) la dimension des rayons atomiques et ioniques effectifs dans les cristaux, nous pouvons aborder une question plus fondamentale et beaucoup plus complexe:

Quels sont les facteurs qui déterminent telle ou autre structure cristalline?

La réponse à cette question cardinale de la cristallographie sera plus ou moins complète suivant qu'elle éclaircira les causes plutôt superficielles et moins essentielles ou les causes plus profondes du choix par une substance donnée de telle ou autre structure pour ses cristaux.

La réponse à laquelle est parvenu Goldschmidt à la suite de ses persévérantes et souvent brillantes recherches théoriques et expérimentales a été formulée par lui dans la proposition suivante, qu'il a nommée „loi fondamentale de la cristallochimie“ (4, VIII, 13).

„La structure du cristal est déterminée par le rapport des quantités de ses unités structurales (Bausteine), par le rapport de leurs dimensions et par leurs propriétés polarisantes. Le terme „unités structurales“ désigne ici les atomes (respectivement les ions) et les groupes d'atomes“.

Cette réponse est loin de résoudre à fond la question posée et par conséquent ne peut prétendre à l'appellation de „loi fondamentale de la cristallochimie“. Il est intéressant de noter à ce propos que de temps à autre l'un ou l'autre cristallographe, énonçant une proposition qui lui paraît particulièrement importante dans ce domaine, lui donne le nom de „loi fondamentale de la cristallochimie“, cette „loi“ s'exprimant différemment suivant les auteurs. C'est ainsi que E. Fedorov (9, pp. 435—438 et suivantes) considère comme

telle la proposition suivante: „Les points occupés par les atomes sont des points rationnels par rapport à trois axes cristallographiques déterminés". D'autre part A. Šubnikov (Chubnikov) (10; 11, 321) désigne de ce nom la proposition suivante: „Plus la symétrie d'un atome est élevée, moins il y a de ces atomes dans le cristal".

Revenant à la proposition de Goldschmidt nous ferons remarquer que la structure du cristal est déterminée par les forces agissant entre les atomes et les groupes d'atomes qui constituent le cristal, forces qui dépendent de la structure des atomes. Les facteurs mentionnés dans la loi de Goldschmidt dérivent des facteurs mentionnés ci-dessus. Par conséquent la „loi fondamentale" de Goldschmidt ne l'est pas au vrai sens du terme, et dans ses derniers travaux (7) cet auteur tente d'aller plus loin dans la solution du problème de la structure des cristaux de composition donnée.

Néanmoins la „loi fondamentale" de Goldschmidt jette une certaine lumière sur la question; c'est pourquoi il est utile de l'examiner un peu plus en détail.

X. Dépendance de la structure cristalline d'une substance des quantités relatives des différents atomes qui la constituent

Les quantités relatives des différents atomes qui entrent dans la composition d'une substance donnée sont le premier des facteurs qui déterminent la structure de ses cristaux.

Il est facile de comprendre que les composés NaCl, CaF_2, $CaCO_3$, par exemple, qui ont des quantités relatives différentes d'atomes divers (1:1, 1:2, 1:1:3), ne peuvent avoir des cristaux de structure identique. Cela résulte directement du principe fondamental de la structure des cristaux découvert par W. G. et W. L. Bragg, d'après lequel l'atome séparé, et non la molécule, représente en définitive l'unité de toute structure cristalline. La relation qui en découle entre les quantités relatives des atomes du composé donné et la structure de ses cristaux a été exprimée pour la première fois en termes clairs et généraux par le cristallographe russe A. Šubnikov (10). Il a même indiqué le procédé permettant de prédire d'après la formule chimique de la substance la symétrie, ou plus exactement les groupes de symétrie auxquels peuvent se rapporter les structures des cristaux de la dite substance. Comme nous l'avons déjà dit, cet auteur a donné à la proposition formulée par lui le nom de „loi fondamentale de la cristallochimie". Nous l'appelons dans un sens plus restreint (12, 294) loi cristallochimique de Šubnikov. Cette loi constitue en somme le premier facteur de la „loi fondamentale de la cristallochimie" de V. Goldschmidt.

Le sens de ce facteur ressort avec la plus grande évidence des fig. 4 et 6. La première représente la structure de ZnS, la seconde celle de CaF_2. Dans l'une comme dans l'autre les atomes du métal forment un réseau élé-

mentaire ayant l'aspect d'un cube à faces centrées. Mais tandis que les atomes de S dans ZnS n'occupent les centres que de 4 petits cubes, les atomes de F dans CaF_2 occupent les centres de tous les 8 petits cubes. Il est clair que la structure de la fig. 6 ne convient pas à un composé de type ZnS à rapport des atomes 1:1, pas plus que celle de la fig. 4 ne convient à un composé de type CaF_2 à rapport des atomes 1:2.

Nous voyons donc que les substances à formules chimiques de type différent au point de vue de la quantité des atomes constitutifs doivent donner (à de rares exceptions près) des structures différentes.

Mais non pas inversement: les substances à formules chimiques de même type peuvent donner soit des structures identiques, soit des structures différentes. Les composés suivants, tous de type RX, mais de structures différentes, peuvent servir d'exemple de ce dernier cas: NaCl (fig. 2), CsCl (fig. 3), ZnS (fig. 4), ZnS (fig. 5), NiAs (fig. 14).

Cette dernière circonstance montre d'une manière très claire que le facteur des quantités relatives, à lui seul, n'est pas à même d'expliquer le choix par une substance donnée de telle ou autre structure pour ses cristaux.

Nous devons considérer d'autres facteurs.

XI. Dépendance de la structure cristalline des dimensions effectives des atomes. Nouvelle conception du morphotropisme

Pour élucider la dépendance entre la structure cristalline et les dimensions effectives des atomes, il nous faut prendre plusieurs rangées de composés à formule de même type, par exemple RX_2, mais cristallisant dans des structures différentes. Dans ces rangées l'influence des quantités relatives des atomes sur le choix de la structure sera exclue, puisque les formules chimiques de tous ces composés sont de même type. Nous pouvons donc tenter ici de reconnaître les nouveaux facteurs dont dépend la présence de telle structure déterminée et non d'une autre quelconque, dans les cristaux de la substance donnée.

Le tableau suivant est emprunté à V. Goldschmidt (5, 111), mais a été considérablement augmenté par d'autres données (4, VII, 20, 25, 37; 8, 150).

Dans ce tableau les rapports $R_M : R_F$, $R_M : R_O$ et $R_M : R_X$ ont été obtenus en divisant l'un par l'autre les rayons correspondants pris dans le tableau 1, tandis que les structures de chaque composé ont été déterminées empiriquement par röntgenométrie.

Le tableau 17 montre que la limite entre la structure du type de la fluorine et la structure du rutile, aussi bien dans la rangée des bifluorures des métaux bivalents que dans celle des bioxydes des métaux quadrivalents, correspond sensiblement à la même valeur du rapport $R_M : R_X$, égal environ à 0.70.

Dans la troisième rangée ($PbMg_2$—$SeCu_2$), où les anions (M) quadrivalents (Pb, Sn, Si) et bivalents (S, O, Se) occupent dans la structure du type

TABLEAU 17

Dépendance de la structurec du rapport des rayons ioniques $R_M : R_X$

(Groupes tectotropes de composés de type MX_2)

Substances	$R_M : R_F$	Substances	$R_M : R_O$	Substances	$R_M : R_X$	Structure
				$PbMg_2$	2.76	
BaF_2	1.08			$SnMg_2$	2.76	
PbF_2	0.99	ThO_2	0.84	$SiMg_2$	2.54	
SrF_2	0.96	UO_2	0.80	SLi_2	2.23	Type de la
HgF_2	0.84	CeO_2	0.77	SNa_2	1.78	fluorine
CaF_2	0.80	PrO_2	0.76	SCu_2	1.74	
CdF_2	0.77	ZrO_2	0.66	OLi_2	0.17	
				$SeCu_2$	0.91	
MnF_2	0.68	TeO_2	0.67			
ZnF_2	0.62	PbO_2	0.64			
FeF_2	0.62	SnO_2	0.56			
CoF_2	0.60	NbO_2	0.53			
NiF_2	0.59	MoO_2	0.52			
MgF_2	0.59	WO_2	0.52			Type
		OsO_2	0.51			du rutile
		IrO_2	0.50			
		RuO_2	0.49			
		TiO_2	0.48			
		VO_2	0.46			
		MnO_2	0.39			

de la fluorine la place de Ca, tandis que les cations (X) bivalents (Mg) et univalents (Li, Na, Cu) occupent la place de F, le rapport $R_M : R_X$ ne descend pas non plus au dessous de cette limite 0.70.

Cette relation entre la limite des deux structures et le rapport $R_M : R_X$ une fois constatée, on peut tenter de lui donner une interprétation géométrique. Voici dans l'essentiel l'explication proposée par Goldschmidt.

Elle est fondée sur la supposition que les sphères effectives des anions doivent toucher les sphères des cations les plus proches et inversement. Cette supposition résulte en somme de la définition même de la sphère effective de l'atome ou de l'ion.

Dans la suite, l'explication s'appuie sur le fait que les rayons effectifs de chaque élément dans les structures „commensurables" (telles que celles de type NaCl, CsCl, CaF_2, TiO_2) sont sensiblement constants.

Examinons maintenant la structure de la fluorine CaF_2 (fig. 6). Nous voyons que chaque atome de Ca est entouré par 8 atomes équidistants de F

(fig. 6*a* et 6*b*), occupant les sommets du cube, auquel cet atome Ca sert de centre. Fixons les limites géométriques de l'existence de la structure de ce type. Dans ce but désignons par M l'élément dont les atomes se trouvent à la place de Ca, par X celui qui occupe les positions de F. Si nous considérons, au lieu des atomes, leurs sphères effectives se touchant entre elles, alors, en cas d'égalité des rayons $R_X = R_M$, les sphères correspondantes pourront satisfaire à la structure 6*a* — 6*b*: pour $R_X = R_M$ les sphères X peuvent être mises en contact avec la sphère M conformément à la fig. 6*b*.

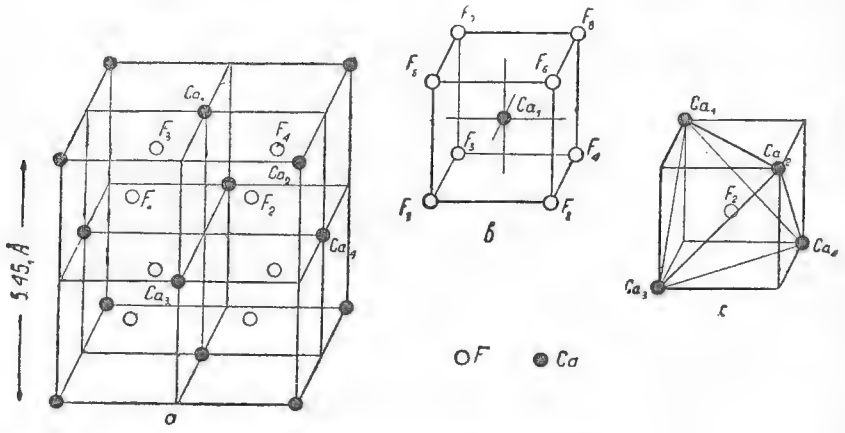


Fig. 6. La structure de la fluorine CaF_2.

Si, R_M restant constant, nous augmentons les rayons R_X des sphères à centres situés aux points F de la fig. 6*b*, mais de manière à ce que ces sphères touchent les sphères à centres en Ca, un moment viendra où les sphères X (F) se toucherons l'une l'autre. Il est facile de calculer le rapport $R_M : R_X$ pour ce cas. Dans ce but, il sera le plus simple de faire la section du cube de la fig. 6*b* suivant le plan diagonal 110, c'est-à-dire $F_1 F_4 F_8 F_5$. Cette section est représentée sur la fig. 7, où $X_1 X_5$ est l'arête du cube de la fig. 6*b*, et $X_1 X_4$ la diagonale du carré formant la face de ce cube.

Donc

$$X_1 X_4 = X_1 X_5 \sqrt{2} = 2 R_X \sqrt{2}.$$

Puis, de $\Delta M_1 X_1 m$ et de l'équation précédente nous avons:

$$(R_X + R_M)^2 = R_X^2 + (mM_1)^2 = R_X^2 + \left(\frac{X_1 X_4}{2}\right)^2 = R_X^2 + 2R_X^2 = 3R_X^2.$$

D'où:

$$R_X + R_M = R_X \sqrt{3}.$$

Par conséquent:

$$R_M = R_X (\sqrt{3} - 1)$$

$$R_M : R_X = \sqrt{3} - 1 = 0.7321.$$

Nous voyons que le rapport obtenu est proche de la limite des deux structures dans le tableau 17.

L'augmentation ultérieure du rapport $R_M : R_X$ n'est possible qu'en cas de diminution de R_M. Mais alors les sphères X ne pouvant plus se rapprocher, la sphère M (fig. 7) en serait séparée, ce qui est contraire à la première des deux conditions admises.

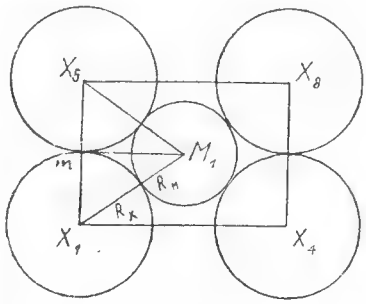


Fig. 7. Coupe transversal de la structure MX_2 du type fluorine (fig. 6*b*) par le plan (110).

Le nombre 0.7321 est donc la limite inférieure du rapport $R_M : R_X$ pour la structure MX_2 du type de la fluorine.

Il est facile de calculer également la limite supérieure. De la fig. 6 nous voyons que chaque atome X(F) est entouré dans cette structure par quatre atomes équidistants M(Ca), situés aux sommets du tétraèdre. Si R_M augmente, un moment viendra où les sphères effectives de ces atomes M arriveront en contact l'une avec l'autre en continuant à être en contact avec la sphère de l'atome X. Par le même calcul que précédemment on trouvera qu'à ce moment $R_M : R_X = 4.45$.

Donc la structure du type de la fluorine n'est géométriquement possible que pour: $4.45 > R_M : R_X > 0.73$.

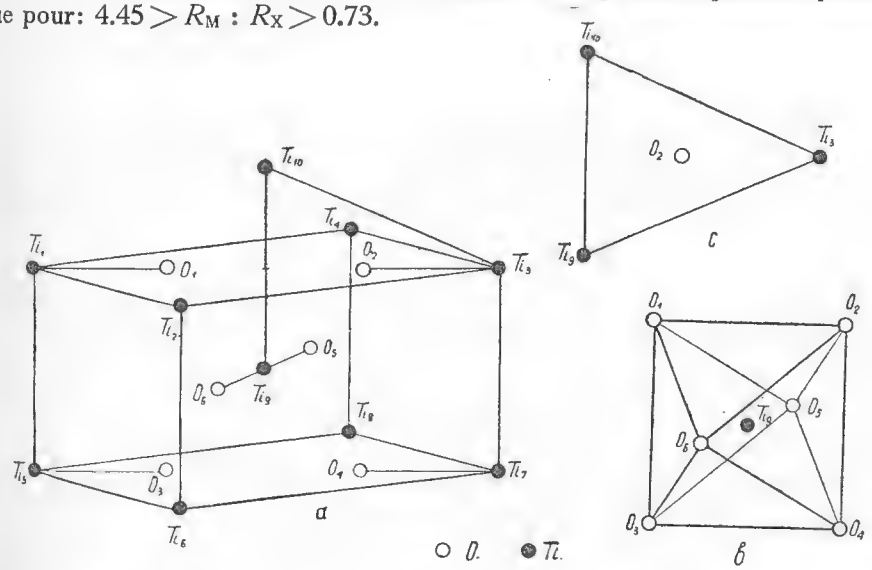


Fig. 8. La structure du ruti le TiO_2. Pourle rutile: $Ti_6 - Ti_7 = 4.58$ Å; $Ti_5 - Ti_1 = 2.95$ A; $Ti_9 - O_6 = 2.01$ Å; $Ti_9 - O_1 = 1.92$ A.

Si le rapport des rayons effectifs des atomes ionisés dépasse ces limites, le composé doit avoir une autre structure cristalline. En particulier la structure du rutile (fig. 8) sera possible pour lui dans l'un comme dans l'autre cas, c'est-à-

dire pour $R_M : R_X > 4.45$ et pour $R_M : R_X > 0.73$, au moins pour des valeurs peu éloignées de ces limites. En effet, comme le montre la fig. 8 *a*, *b*, *c*, dans cette structure chaque atome M(Ti) est entouré non pas par 8, mais seulement par 6 atomes X(O) situés aux sommets de l'octaèdre presque régulier. Pour $R_M : R_X = 0.73$ ces 6 atomes ne seront pas encore en contact et par suite la diminution du rapport $R_M : R_X$ pourra continuer jusqu'à une certaine limite, qui s'obtient facilement de la fig. 9:

$$R_M : R_X = \sqrt{2} - 1 = 0.4142.$$

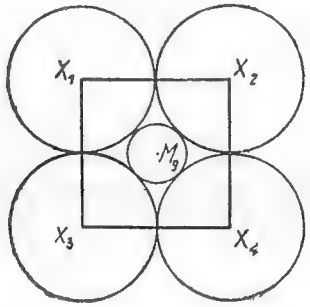


Fig. 9. Coupe transversal de la structure MX_2 du type rutile (fig. 8) par le plan (110) dans le cas idéal du octaèdre régulier O_1 O_2 O_3 O_4 O_5 O_6.

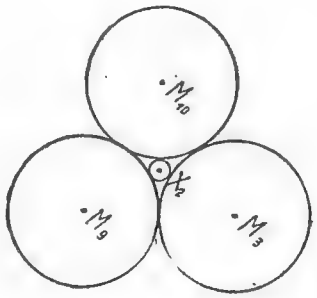


Fig. 10. Coupe transversal de la structure MX_2 du type rutile (fig. 8) par le plan (110) dans le cas idéal du triangle régulier Ti_8 Ti_9 Ti_{10}.

Quant à la limite supérieure pour cette structure, elle se détermine du fait que chaque atome X (O_2 dans la fig. 8*c*) est entouré par trois atomes équidistants M(Ti), situés aux sommets d'un triangle isocèle (presque régulier), et non par quatre atomes (suivant un tétraèdre), comme dans le cas de CaF_2 (fig. 6*c*). Par conséquent, pour $R_M : R_X = 4.45$, les sphères M ne se touchent pas encore, et ce rapport peut continuer de s'accroître jusqu'à une limite facilement déterminable de la fig. 10 pour le cas du triangle régulier:

$$R_M : R_X = \frac{3}{2\sqrt{3} - 3} = \frac{3}{0.4642} = 6.46.$$

Donc la structure du rutile peut exister entre des limites géométriques plus larges que celle de la fluorine, à savoir:

$$6.46 > R_M : R_X > 0.41 \text{ (approximativement).}$$

[Nous disons „approximativement", parce que la structure du type du rutile appartenant à la syngonie tétragyrique et non pas polygyrique (cubique), l'octaèdre et le triangle qui figurent dans nos calculs peuvent s'écarter de l'octaèdre régulier et du triangle régulier, comme c'est réellement le cas dans les cristaux de cette structure.]

Les limites géométriques pour les autres structures s'obtiennent exactement de même. Comparons dans le tableau suivant les valeurs trouvées ci-dessus pour les types CaF_2 et TiO_2 avec les résultats fournis par le même calcul pour les types CsCl (fig. 3), NaCl (fig. 2) et ZnS (fig. 4).

Nous avons vu sur l'exemple d'une rangée de composés du tableau 17 que la limite inférieure de possibilité de la structure de type CaF_2 ($R_M : R_X = 0.73$) correspond sensiblement à la limite entre les structures du type de la fluorine et du type du rutile dans les cristaux réels de cette rangée de composés. Ce fait se confirme également pour les autres rangées. Ainsi, dans le groupe de composés du type à formule MX, où M = Mg, Ca, Sr, Ba et X = O, S, Se, Te, le rapport $R_M : R_X$ varie de 1.06 (pour BaO) à 0.41 (pour MgSe), et ce n'est que pour MgTe qu'il s'abaisse jusqu'à 0.37. Or tous ces composés se trouvent avoir une structure cristalline du type NaCl, sauf MgTe qui possède une structure du type de la wurtzite (fig. 5). Nous avons vu plus haut que la limite inférieure de possibilité de la structure de type NaCl est précisément $R_M : R_X = 0.41$.

TABLEAU 18

Limites géométriques de possibilité des structures des principaux types

Type	Rapport des rayons effectifs
CaF_2	$4.45 > R_M : R_X > 0.73$
TiO_2	$6.46 > R_M : R_X > 0.41$
CsCl	$1.37 > R_M : R_X > 0.73$
NaCl	$2.41 > R_M : R_X > 0.41$
ZnS	$4.45 > R_M : R_X > 0.22$

Il convient cependant d'indiquer que cette règle constatée par Goldschmidt ne se justifie pas toujours. Pour le montrer, il n'est pas besoin d'aller chercher quelque rangée de composés peu connue; il suffit de prendre une rangée aussi bien étudiée que les halogénures des métaux alcalins. Nous avons déjà dit précédemment (tabl. 3) que les composés du type MX, où M = Li, Na, K, Rb, Cs et X = F, Cl, Br, I, cristallisent tous dans la structure de type NaCl (fig. 2) — sauf trois d'entre eux: CsCl, CsBr et CsI, qui ont une structure du type CsCl (fig. 3). Si nous calculons à l'aide du tableau 1 le rapport $R_M : R_X$ pour tous ces composés et si nous disposons les résultats dans l'ordre décroissant, nous obtiendrons le tableau (tabl. 19, pages 322—323).

A noter que le rapport mutuel des structures des types CsCl et NaCl est tout à fait analogue à celui des structures des types CaF_2 et TiO_2 (rutile). Cela ressort avec évidence des faits suivants: 1) en passant du type CsCl au type NaCl nous passons de l'entourage cubique à l'entourage octaédrique; il en est de même lorsqu'on passe du type CaF_2 au type TiO_2; 2) les limites géométriques d'existence des structures du type CsCl ($1.37 > R_M : R_X > 0.73$) sont entièrement comprises dans les limites géométriques d'existence des structures du type NaCl ($2.41 > R_M : R_X > 0.41$); il en est exactement de même pour les structures du type CaF_2 ($4.45 > R_M : R_X > 0.73$) et TiO_2 (rutile) ($6.46 > R_M : R_X = 0.41$), on devrait donc s'attendre, semble-t-il, à ce que pour la première paire (CsCl — NaCl) la limite approximative soit éga-

Rapport des rayons ioniques

Composé	LiI	LiBr	LiCl	NaI	NaBr	NaCl	LiF
$R_M : R_X$	0.35	0.40	0.43	0.45	0.50	0.54	0.59

lement $R_M : R_X = 0.73$, comme nous l'avons vu dans le tableau 18 pour la seconde paire ($CaF_2 - TiO_2$). Cependant le tableau 19 montre clairement qu'ici cette règle fait tout à fait défaut. Il est vrai que tous les trois composés à structure du type CsCl (CsCl, CsBr et CsI) s'y trouvent au-dessus de la limite 0.73, mais c'est aussi le cas des cinq autres composés qui ont pourtant une structure du type NaCl. Les limites géométriques n'en sont donc pas transgressées pour ces cinq composés, puisque la structure du type NaCl est possible pour $R_M : R_X > 0.73$ (jusqu'à 2.41), mais la règle qui se dessinait pour la rangée des types $CaF_2 - TiO_2$, d'après laquelle un composé donné choisit, parmi tous les types de structure géométriquement possibles pour un rapport $R_M : R_X$ donné, celui qui présente l'entourage maximum des atomes d'un des éléments par des atomes équidistants de l'autre — ne se vérifie pas ici. Pour CsF, par exemple, les types NaCl (à entourage de 6 atomes) et CsCl (à entourage de 8 atomes) sont tous deux géométriquement possibles; mais la structure CsF est analogue à la structure NaCl.

Nous voyons donc que dans ce cas la règle des limites géométriques pour les différentes structures peut être considérée comme confirmée (nous reviendrons tout à l'heure sur les exceptions), mais non pas la règle de l'entourage maximum.

La question: pourquoi KF, RbF, CsF, RbCl et RbBr choisissent la structure de type NaCl et non de type CsCl? — reste ainsi ouverte, et par conséquent aussi la question: pourquoi CsCl, CsBr et CsI cristallisent dans la structure de type CsCl (fig. 3), et non de type NaCl (fig. 2)?

Examinons maintenant les cas où même la règle des limites géométriques se trouve en défaut. Parmi les exemples cités ci-dessus relevons les deux faits suivants: 1) ZrO_2 (tabl. 17) à rapport $R_M : R_X = 0.66$ (< 0.73) a une structure du type fluorine, et non du type rutile, comme le ferait supposer ce rapport; 2) de même LiI (tabl. 19), où $R_M : R_X = 0.35$ (< 0.41), a une structure du type NaCl, et non ZnS, comme l'exigerait le rapport $R_M : R_X$.

V. Goldschmidt tente d'expliquer ces irrégularités en faisant intervenir l'énergie du réseau. Elles attestent en tous cas que la supposition de la constance des rayons ioniques effectifs, sur laquelle est basée la règle des limites géométriques d'existence de toute structure donnée, n'est pas toujours vraie. Parfois, pour des raisons qui nous échappent, ces rayons sont modifiés à tel point que la structure considérée semble exister hors des limites géométriques indispensables, parce que le rapport $R_M : R_X$ a été calculé d'après des valeurs des rayons effectifs ne correspondant pas à cette structure.

AU 19

groupe des halogénures alcalins

KBr	RbI	NaCl	KCl	CsI	RbBr	RbCl	CsBr	CsCl	KF	RbF	CsF
0.68	0.68	0.73	0.73	0.75	0.76	0.82	0.84	0.91	1.00	1.12	1.24

Mentionnons, pour terminer ce chapitre, que la découverte V. Goldschmidt de rangée ou groupes de substances qui, tout en ayant une composition chimique tout à fait analogue, par exemple MF_2 ou MO, se partagent en deux ou plusieurs sous-groupes à structures différentes (v. par ex. les tableaux 17 et 19), a exigé la création d'un terme spécial pour les désigner. Dans les limites de chaque groupe, par exemple de BaF_2 à CdF_2 ou de MnF_2 à MgF_2 (tabl. 17), nous avons les rangées ou groupes dits isomorphes (parfaitement isomorphes, si les membres du groupe donnent des cristaux mixtes, et imparfaitement isomorphes dans le cas contraire) (12, 293). Pour marquer donc toute la rangée, de BaF_2 à MgF_2, V. Goldschmidt a employé le terme „série isomorphe-morphotrope", nommant morphotropisme le fait du changement de structure. Le choix de ce terme ne peut être considéré comme heureux, et ceci pour deux raisons. Premièrement, il a été déjà appliqué par P. Groth (13) dans un tout autre sens, à savoir dans celui de modifications suivant certaines règles déterminées de la forme des cristaux par suite de la substitution en eux d'un élément chimique à un autre (14, 205). Dans cette acception les termes „morphotropisme", groupe „morphotrope", sont déjà consacrés par l'usage en cristallographie. Deuxièmement, le sens littéral de ce terme (μορφή — forme, τροπή — changement) s'accorde avec l'emploi qu'en fait Groth, mais non avec celui de Goldschmidt. Un terme dans le genre de „tectotropisme" serait mieux approprié pour désigner le fait établi par Goldschmidt.

Si donc chez P. Groth le morphotropisme se rapprochait en principe de l'isomorphisme (formes semblables en cas de composition chimique semblable), chez V. Goldschmidt la notion de „morphotropisme" est proche de celle de polymorphisme: le premier est le changement de structure dans les substances de composition chimique voisine, le second — le changement de structure dans les substances de composition chimique identique.

XII. Dépendance de la structure cristalline des propriétés polarisantes des atomes

Nous trouvons un excellent exposé du rôle que la polarisation des atomes joue dans la théorie moderne de la structure des cristaux dans le travail de V. Goldschmidt et de ses collaborateurs T. Barth, G. Lunde et W. Zachariasen „Die Gesetze der Kristallchemie" (4, VII, 58).

Au commencement de ce chapitre, je m'en référerai surtout à ce travail, en le complétant quelque peu.

On nomme polarisation des ions ou des atomes neutres la production en eux du moment électrique sous l'influence d'un champ électrique. La polarisation peut donner lieu à un déplacement du noyau positif de l'atome ou de l'ion par rapport à l'enveloppe électronique qui l'entoure. En même temps se modifient la forme et les dimensions de l'atome ou de l'ion.

M. Born et W. Heisenberg (4, VII, 59) nomment „susceptibilité à la polarisation" α de l'ion (ou de l'atome) donné le rapport du moment électrique p engendré dans ce ion à l'intensité E du champ qui le produit. On a donc $p = \alpha E$ (cf. 12, p. 243).

Le champ électrique produisant la polarisation dans les cas qui nous intéressent ici est créé par les ions qui entourent l'ion donné.

La „susceptibilité à la polarisation" aussi bien que „l'effet polarisant" de l'ion sur ses voisins varient suivant les ions.

La susceptibilité à la polarisation α diminue à mesure que s'accroît la charge positive de l'ion et augmente à mesure que s'accroît sa charge négative. Elle est plus élevée, par exemple, dans les ions des métaux alcalins que dans ceux des métaux alcalinoterreux. D'autre part, à charge constante, la susceptibilité à la polarisation augmente avec l'accroissement du rayon ionique et inversement. Il s'ensuit qu'à conditions égales, K, par exemple, sera plus fortement polarisé (est plus polarisable) que Na et Li.

Quant à l'effet polarisant d'un ion donné sur ses voisins, il augmente avec sa charge, indépendamment du signe de celle-ci (parce qu'en même temps augmente l'intensité du champ électrique créé par cette charge); de même, il augmente à mesure que diminue le rayon de l'ion (à charges égales), parce qu'alors l'intensité du champ augmente également par suite du rapprochement de la charge de l'ion qui l'engendre.

Le rôle de la polarisation mutuelle des ions se présente comme suit:

1. Dans le cas de deux ions agissant librement l'un sur l'autre, par exemple dans le cas de HCl gazeux, on a une déformation maximum de ces ions et leur rapprochement maximum l'un de l'autre, de sorte que la distance entre leurs centres est beaucoup plus petite que la somme de leurs rayons calculés d'après les structures cristallines. C'est là un des cas extrêmes.

2. Lorsque les ions sont disposés dans une structure cristalline de symétrie suffisamment élevée, où chaque cation est entouré symétriquement par plusieurs anions équidistants par rapport à lui, et chaque anion — par plusieurs cations, — l'effet de la polarisation ne peut en général se manifester fortement; il ne peut se produire ni forte déformation, ni forte compression des ions. Ce n'est que dans les cas exceptionnels où des ions particulièrement polarisants s'allient à des ions particulièrement polarisables qu'un fort rapprochement entre eux, c'est-à-dire une décroissance de leurs rayons effectifs, est possible. C'est justement ce qui a lieu, selon V. Goldschmidt,

dans les composés difficilement solubles. Ainsi donc, à son avis, la forte polarisation est justement la cause générale de la solubilité relativement faible aussi bien que de la diminution simultanée des distances interatomiques dans certains composés, tels que LiF (tabl. 3 et 5), TlCl, TlBr, TlI (tabl. 7), AgCl, AgBr, AgI (tabl. 8). Comme nous l'avons vu plus haut, leurs distances interatomiques sont sensiblement inférieures à la somme des rayons ioniques de l'anion et du cation, trouvés dans les autres composés de ces mêmes éléments.

Ici, une objection s'élève tout naturellement. Pourquoi se produit-il une forte polarisation dans AgCl, mais non dans NaCl? Ces composés possèdent la même structure, les mêmes anions, et le rayon du cation Na^{1+} est plus petit que celui du cation Ag^{1+} (tabl. 1 et fig. 1). L'action polarisante de Na^{1+} devrait donc être plus forte que celle de Ag^{1+}. De telles contradictions montrent que pas tout encore est clair aujourd'hui dans la théorie de la polarisation des atomes dans les cristaux.

Mais poursuivons notre exposé du cours des pensées de V. Goldschmidt.

3. Les cas intermédiaires donnent aussi des résultats intermédiaires. Nous laisserons de côté la polarisation des ions dans les liquides et n'étudierons ce phénomène que dans les structures cristallines moins symétriques. Si un ion quelconque n'est pas entouré symétriquement par des ions de signe contraire, leur polarisation mutuelle peut être si forte que leurs paires ou groupes formeront à l'intérieur de la structure cristalline des complexes individualisés soit électriquement neutres (molécules), soit électriquement chargés (radicaux-ions). C'est ainsi que se forment les structures moléculaires et les structures radico-ioniques. Nous pouvons citer comme exemple des premiers l'édifice cristallin du tétraiodure de carbone CI_4 (fig. 11) (8, p. 614), et comme exemple des seconds celui de la calcite $CaCO_3$ (fig. 12) (8, p. 292). Dans le premier ce sont les groupes CI_4 qui sont isolés les uns des autres, dans le second — les groupes tétra-atomiques CO_3. Les structures des sels des acides oxygénés appartiennent pour la plupart à ce dernier type. Dans ces groupes d'atomes les distances interatomiques sont considérablement inférieures à la somme des rayons ioniques calculés d'après les structures à ions typiques (tabl. 1 et fig. 1). Ainsi, par exemple, dans la calcite la distance C—O (fig. 12) est égale à 1.24 Å: or d'après le tableau 1 le rayon de l'anion O^{2-} à lui seul est égal à 1.32 Å. Ces groupes d'atomes qui sont individualisés dans les réseaux et qui peuvent être soit électriquement neutres, soit chargés, peuvent avoir une structure finie (groupes CO_3 dans la calcite) ou infinie. Ils sont de structure infinie par exemple dans les réseaux dits „réseaux à couches" et „réseaux à chaînes", dans lesquels les groupes individualisés d'atomes forment des couches infinies s'étendant suivant un plan ou des chaînes infinies allongées en ligne droite, qui ne sont interrompues que par les limites extérieures du cristal.

Les réseaux à couches et à chaînes sont bien étudiés pour les silicates par exemple, les premiers pour les miças, les chlorites, le kaolinite et aut-

res minéraux lamellés, les seconds pour les pyroxènes et les amphiboles, c'est-à-dire pour les minéraux columnaires (15 ou 16). Nous donnerons ici un réseau à couches relativement simple, où, d'après Goldschmidt, la polarisation des ions apparaît très distinctement, — celui du iodure de cadmium CdI_2 (fig. 13) de la syngonie trigyrique (8, p. 161) [$CdCl_2$ a une structure semblable dans l'essentiel à celle de la fig. 13 (8, p. 742)]. Ces composés

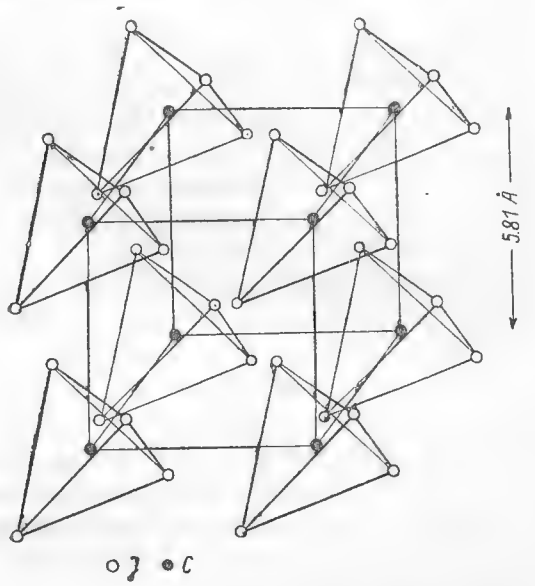


Fig. 11. La structure de CI_4 — un édifice à molécules. Les atomes de I forment des tétraèdres réguliers autour des atomes de C. Coordonnés d'un des atomes de I sont: $x_1=y_1=z_1=(0.23\pm0.02)\times 5.81$ Å. Les autres atomes de I sont situés d'après la symétrie. C — I = 2.32 Å.

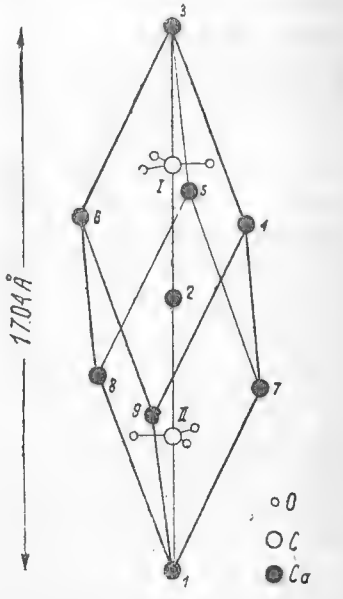


Fig. 12. La structure de la calcite CO_3Ca — un édifice à radicaux-ions. Les atomes de C et O forment des groupes séparés CO_3.
$Ca_1 - Ca_3 = 17.04$ Å;
$Ca_2 - Ca_4 = 4.04$ Å;
$C_1 - Ca_3 = 4.26$ Å;
C—O=1.24 Å; Ca—O=2.37 Å.

sont analogues à CdF_2, qui à son tour est analogue à CaF_2 non seulement par la composition, mais aussi par la structure (tabl. 17).

Mais tandis que pour CdF_2 nous avons $R_{Cd} : R_F = 0.77 (> 0.73)$, pour $CdCl_2$ et CdI_2 nous obtenons (d'après le tableau 1): $R_{Cd^{2+}} : R_{Cl^-} = 0.57$ et $R_{Cd^{2+}} : R_{I^-} = 0.47$, c'est-à-dire un rapport des rayons inférieur à la limite (0.73) pour la structure du type fluorine. Il est évident par conséquent que ni $CdCl_2$, ni CdI_2 ne peuvent cristalliser dans la structure de type CaF_2. D'après le tableau 17 nous pouvions nous attendre à ce qu'ils aient une structure du type rutile. La fig. 13 montre qu'il n'en est rien: leur structure est assez originale, d'abord en ce qu'elle appartient à la syngonie trigyrique, puis par le fait que les atomes y sont disposés en couches parallèles nette-

ment différenciées. Chacune de ces couches comprend un plan moyen, occupé par les ions Cd, qui constituent un réseau de triangles réguliers ou de hexagones réguliers centrés: si nous nous représentons ces ions sous forme de sphères qui se touchent, les sphères effectives des ions d'iode seront placées dans les cavités triangulaires laissées entre les sphères de cadmium, en dessus et en dessous, — dans une sur deux cavités contiguës, mais de telle manière que les supérieures ne se trouvent pas directement au-dessus des inférieures. Par conséquent chaque couche est composée de trois couches d'atomes superposées: I — Cd — I.

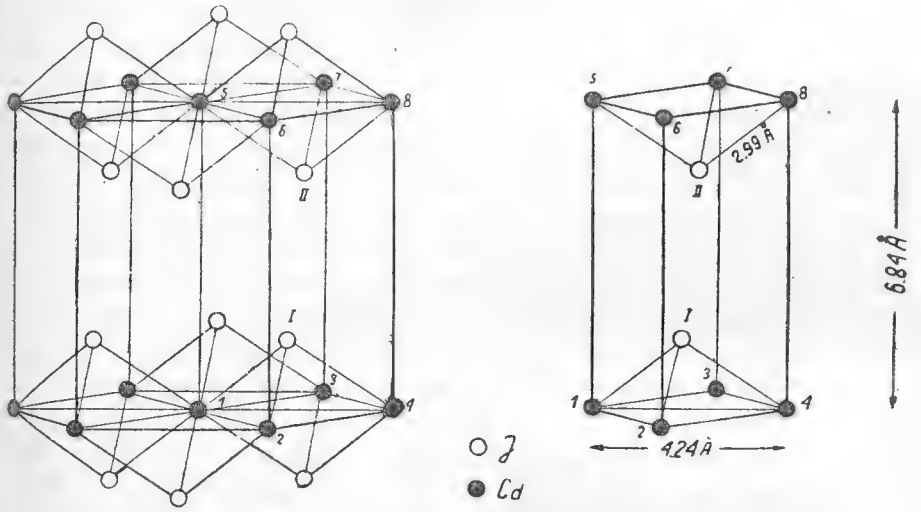


Fig. 13. La structure de CdI_2 — un édifice à couches.

Chaque atome de l'anion (I^{1-}) „touche" les cations par un seul de ses côtés, mais n'est pas entouré symétriquement de tous les côtés par des cations équidistants. Tenant compte de cette circonstance, ainsi que du fait que pareille structure se retrouve dans $Cd[OH]_2$, où $[OH]^{1-}$ est un dipôle typique, c'est-à-dire un groupe d'atomes doué du moment électrique, — V. Goldschmidt pense que l'ion I^{1-} est également transformé ici en dipôle. Il est d'avis que cette transformation est due justement à la polarisation des ions, tenant compte de ce que l'ion I^{1-}, grâce à son gros volume (v. tabl. 1 et fig. 1), possède une susceptibilité à la polarisation particulièrement élevée. C'est pourquoi, sous l'influence des ions Cd^{2+}, les ions I^{1-} modifient leur forme et se rapprochent de certains ions Cd^{2+}. Il se produit un phénomène semblable à la formation de la molécule (v. plus haut l'exemple de HCl) ou au groupement des atomes en radicaux (CO_3 dans le cas de la calcite). En effet, la fig. 13 montre que la distance Cd — I est ici égale à 2.99 Å. Or dans le tableau 1 nous trouvons $R_{Cd^{2+}} : R_{I^-} = 1.03 + 2.20 = 3.23$ Å. Chaque couche d'atomes I — Cd — I a la formule CdI_2 (il est facile de s'en convaincre en comptant les atomes); les valences chimiques des atomes

y sont saturées: c'est un système électriquement neutre, représentant une molécule plane géante. Nous examinerons plus loin les forces de liaison agissant ici entre toutes couches voisines.

Notons que HgI_2, à rapport $R_{Hg^{2+}} : R_{I^-} = 1.12 : 2.20 = 0.51$, donne également un réseau à couches, mais de la syngonie tétragyrique (8, p. 178). Comme on voit, Hg^{2+} et Cd^{2+} ont des charges égales et leurs rayons ioniques diffèrent peu l'un de l'autre. Mais si nous prenons deux éléments situés sur la même ligne que Cd, à savoir Ag et Sn, où l'ion du premier a une charge plus faible et un rayon ionique plus grand: $R_{Ag^{1+}} = 1.13$ (tabl. 1), tandis que l'ion du second a une charge plus forte et un rayon ionique plus petit: $R_{Sn^{4+}} = 0.74$ (tabl. 1), nous constaterons ce qui suit. AgI est capable de donner (v. tabl. 8) 1) un réseau ionique de type NaCl, 2) un réseau de type sphalérite (fig. 4), et enfin 3) un réseau hexagyrique de type de la wurtzite (fig. 5) (avec commencement de différentiation en couches), rappelant le réseau de CdI_2 examiné plus haut. D'autre part SnI_4 donne déjà un réseau moléculaire typique. Autrement dit, dans AgI l'influence de polarisation est moins marquée, et dans SnI_4 plus marquée, que dans CdI_2. Cela répond bien aux règles énoncées au début de ce chapitre, concernant la dépendance qui existe entre la susceptibilité des ions à la polarisation et leurs charges (valence) et leurs dimensions.

Cependant, il n'est pas difficile de trouver des faits qui contredisent ces règles. Ainsi dans la rangée des halogénures des métaux univalents on pourrait penser que l'influence de la polarisation dans le sens ci-dessus doit se faire sentir davantage pour NaI et LiI que pour AgI, puisque $R_{Na^{1+}} = 0.98$ et $R_{Li^{1+}} = 0.78$, tandis que $R_{Ag^{1+}} = 1.13$, c'est-à-dire que les deux premiers rayons sont plus petits que le dernier, les charges étant égales. Or NaI et LiI donnent des réseaux ioniques de type NaCl (tabl. 3), sans montrer aucune tendance à former des réseaux moléculaires ni même à couches. De même pour les deux composés LiF et LiCl, qui ont une structure du type NaCl: d'après l'hypothèse de Goldschmidt l'influence de la polarisation devrait se manifester plus fortement dans le second, vu que Cl^{1-} est de dimensions plus grandes que F^{1-}. Néanmoins c'est justement LiF qui possède une distance interatomique Li — F moindre, comme nous l'avons vu.

L'hypothèse de l'influence de la polarisation des atomes et des ions sur le choix par un composé donné de telle ou telle structure cristalline ne peut donc être considérée comme définitivement confirmée. Bien qu'elle introduise une certaine clarté dans le chaos des faits, elle ne se justifie pas toujours. Elle demande encore à être vérifiée dans la suite par des recherches.

C'est aussi par la polarisation, mais sous une forme plus hypothétique encore, que Goldschmidt explique l'existence d'un autre type de structure particulier, qui réalise la transition aux structures métalliques; c'est le type NiAs (fig. 14). Cette structure rappelle celle de CdI_2 (fig. 13); elle en diffère par la présence dans le prisme rhombique élémentaire de quatre atomes de métal situés au milieu des arêtes verticales, en plus des atomes de métal occupant les sommetsi

La structure de type NiAs est intéressante sous plusieurs rapports.

Premièrement: elle est propre à beaucoup de composés binaires des métaux de la rangée de Fe et de celle de Pt avec les nonmétaux S, Se, Te, Sb, As. Ces composés se rattachent aux composés semblables de Mg,

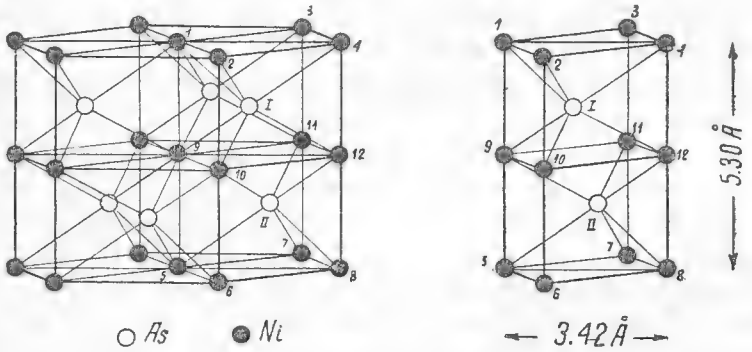


Fig. 14. La structure du nickel arsenical (nickeline) NiAs (de la syngonie hexagyrique). Ni — As = 2.43 Å.

Ca, Sr, Ba avec O, S, Se, Te. Ils constituent un vaste groupe tectotrope („morphotrope" selon Goldschmidt), dont les membres se répartissent en deux sous-groupes isomorphes: 1) à structure du type NaCl, tels que (Mg, Ca, Sr, Ba) × (O, S, Se, Te) et 2) à structure du type NiAs (tabl. 20).

TABLEAU 20

Série tectotrope de groupes isomorphes de certains composés de type MX, où dans la plupart des cas M est un métal des lignes de Fe, Pd et Pt, et X — un des nonmétaux O, S, Se, Te, Sb, As

	Ca	Mn	Cr	Fe	Co	Ni	Pd	Pt	Au
O	Type		?				Tétrag.	?	?
S	HaCl			Type			?	?	?
Se							?	?	?
Te				NiAs				?	?
As	?		NiAs?		?		?	?	?
Sb	?								
Sn	?	?	?	?	?		?		

Ce tableau représente le tableau correspondant de Goldschmidt (5, p. 122), quelque peu complété par moi. Les points d'interrogation désignent les composés inexistants ou dont la structure ne nous est pas encore connue.

Deuxièmement: un trait intéressant en même temps qu'original de la structure de type NiAs consiste dans l'aspect métallique des cristaux qui la possèdent.

Troisièmement: une propriété importante est le magnétisme de beaucoup de ces cristaux.

Quatrièmement: il convient aussi de mentionner la composition variable des substances en question: la pyrrhotine FeS renferme ordinairement un excès de soufre par rapport à sa formule. D'après Alsen (5, p. 123) le soufre en excès occupe dans le réseau la place de Fe, de sorte qu'il s'y produit comme une substitution isomorphique du soufre au fer. D'après Alsen, cette propriété paradoxale se retrouve dans CoSe, MnSb, FeSb. Leur formules peuvent donc être écrites comme celles des mélanges isomorphes: (Fe,S), (Co,Se), etc.

Cinquièmement: enfin un fait digne de remarque dans cette structure est que les distances interatomiques y sont moindres que la somme des rayons ioniques déduits des réseaux de ions typiques (tabl. 1). Dans FeS, par exemple, la distance Fe — S est égale à 2.45 Å, alors que la somme des rayons (d'après le tableau 1) est:

$$R_{Fe^{2+}} + R_{S^{2-}} = 0.83 + 1.74 = 2.57 \text{Å}.$$

Goldschmidt établit une liaison entre les particularités de ce type de structure et le fait qu'on l'observe dans les composés des éléments qui se trouvent sur les longues lignes de la table de Mendeléev. Cela l'amène à supposer que ces particularités sont en relation avec la structure des atomes de ces éléments, qui se distinguent des autres éléments par le manque d'électrons dans la plus extérieure des enveloppes situées sous l'orbite des électrons de valence, c'est-à-dire au niveau de *M* dans la rangée de F, au niveau de *N* dans celle de Pd et au niveau de *O* dans la rangée de Pt (pour la distribution des électrons dans les enveloppes voyez 17, p. 329 ou 24, p. 190). Il rattache à cette structure atomique un genre spécial de polarisation dans les composés de ces éléments, qui donnerait lieu au type de structure spécial ici décrit. Il est difficile de dire dans quelle mesure cette hypothèse est vraie, vu que sa vérification expérimentale fait défaut pour le moment.

Ce qui nous importe ici de constater, c'est que la dite structure représente un type spécial assez répandu dans le monde des cristaux et que les substances qui la possèdent forment la transition aux métaux par leur opacité, leur éclat et leur couleur.

Examinons maintenant brièvement la structure cristalline des substances métalliques. Les cristaux de chaque métal en particulier montrent les plus

simples des structures connues (cube centré, cube à faces centrées, structure hexagyrique de Mg ou de Zn, géométriquement semblable à la structure de NiAs). Les structures des alliages offrent pour nous un grand intérêt ici, vu qu'on les attribue également à la polarisation des atomes, en donnant ainsi à cette dernière un sens par trop large peut-être.

Dans ses travaux (5, 127—134) Goldschmidt soutient l'hypothèse que le cristal métallique représente un „pseudo-atome polynucléé" géant unique, où les électrons de valence sont communs et dont le trait fondamental de la structure est l'inclusion dans la carcasse formée par les électrons de valence d'atomes ou groupes d'atomes (cations) séparés à charge positive. C'est à cette structure, avec ses électrons de valence facilement mobiles, et non fixés à un noyau déterminé, qu'on rattache une série de propriétés spécifiques des métaux: conductibilité électrique, diffusion facile, alliage facile, etc.

TABLEAU 21

Isostructurisme des cristaux intermétalliques (loi de Hume-Rothery).

Composition des cristaux isostructuraux (phase γ)	Nombre des électrons de valence N_e	Nombre des atomes N_a	$N_e : N_a$
Cu_5Zn_8	$5 \times 1 + 8 \times 2 = 21$	$5 + 8 = 13$	21 : 13
Cu_9Al_4	$9 \times 1 + 4 \times 3 = 21$	$9 + 4 = 13$	21 : 13
$Cu_{31}Sn_8$	$31 \times 1 + 8 \times 4 = 63$	$31 + 8 = 39$	21 : 13

Nous ne pouvons pas nous arrêter ici en général sur la question complexe de la structure des cristaux métalliques. Nous nous bornerons à signaler une loi empirique s'y rapportant, découverte par Hume-Rothery et confirmée par Westgren et Phragmen (7, 182). Elle dit que les cristaux intermétalliques (cristaux des alliages métalliques) des alliages de deux métaux sont isostructuraux, dont les formules chimiques (stéchiométriques) sont telles que le rapport du nombre total des valences au nombre total des atomes a la même valeur.

Ainsi sont isostructuraux (d'après Westgren et Phragmen) les alliages suivants: Cu_5Zn_8 (laiton γ); Cu_9Al_4; $Cu_{31}Sn_8$ (tabl 21)

Cette loi s'est trouvée également confirmée pour les autres séries d'alliages (7, p. 132—134).

À noter que les cas, communs en minéralogie, d'isomorphisme avec substitution de groupes d'atomes d'égale valence constituent des cas particuliers de la loi de Hume-Rothery. Telles sont, par exemple, des groupes: $Na^{1+}Si^{4+}$ et $Ca^{2+}Al^{3+}$. Le coefficient de Hume-Rothery sera pour l'un comme pour l'autre de ces groupes 5 : 2.

L'importance de cette loi se trouve toutefois diminuée du fait que la structure des trois alliages ci-dessus n'est pas tout à fait identique, comme l'ont montré les recherches ultérieures (8, p. 497—499).

Comme conclusion à ce chapitre nous pouvons dire que la polarisation des ions doit certainement jouer un grand rôle tant dans la variation des rayons ioniques dans les cristaux que dans le choix par le composé donné de telle ou autre structure pour ses cristaux.

Cependant, en introduisant ce phénomène dans la sphère de notre raisonnement, nous nous détachons inévitablement de la base empirique de la cristallographie pour passer dans le domaine des déductions théoriques (hypothétiques). Nous ne voulons pas dire par là que pareille méthode soit indésirable, mais nous voulons seulement mettre en lumière l'essence même de cette méthode, conformément à la tendance générale qui nous guide dans ce travail: faire la séparation aussi nette que possible entre le domaine empirique et la théorie, entre les faits et les hypothèses.

XIII. Signification de la „loi fondamentale de la cristallochimie" de V. Goldschmidt

L'élucidation des causes qui déterminent le choix par un composé chimique donné de telle ou autre structure pour ses cristaux est un des problèmes capitaux de la cristallographie. Dans les chapitres précédents nous avons vu dans quelle mesure la „loi fondamentale de la cristallochimie" de V. Goldschmidt contribue à faire la lumière là-dessus.

Le 1-er facteur mentionné dans cette loi (formule stéchiométrique) rétrécit sensiblement, sans doute, le cercle des structures convenables pour le composé donné, mais ce cercle reste quand même incommensurablement grand.

Le 2-e facteur (dimensions des atomes ou des ions), joint au principe des limites géométriques pour chaque structure, formulé jusqu'ici seulement pour les composés binaires ($m > R : R > n$), permet d'expliquer le phénomène de tectotropisme („morphotropisme" d'après Goldschmidt) dans les séries de composés de composition semblable et parfois même de prévoir la structure du composé donné à condition de connaître 1) les rayons ioniques des éléments qui le constituent, 2) les structures des composés analogues. L'importance de ce facteur est essentiellement amoindrie du fait de la variabilité des rayons ioniques.

Le 3-e facteur (polarisation des ions et des atomes) réunit en lui, à proprement parler, tout ce qui régit cette variabilité des rayons effectifs. L'évaluation de ce facteur et son raccordement avec les faits empiriques sont incomparablement plus difficiles que pour les deux premiers facteurs. Ce travail n'a été que commencé par Goldschmidt.

En définitive on peut dire que la „loi fondamentale de la cristallochimie" met beaucoup d'ordre et de clarté dans le chaos des faits constatés en cristallographie structurale et contribue ainsi à éclaircir les causes dont dépendent les structures cristallines. Mais elle montre en même temps que nous sommes incapables de résoudre jusqu'au bout cette question sans une

étude plus approfondie des forces sous l'action desquelles se forme le cristal et dont la connaissance est étroitement liée à celle de la structure de l'atome. Examinons brièvement cette question.

XIV. Les forces de cohésion dans les cristaux

La nature des forces de cohésion dans les corps chimiques en général et les cristaux en particulier a été étudiée dans ces derniers temps dans les travaux de Grimm, Antropov, Sidgwick, Fajans, Goldschmidt, Biltz, Pauling et d'une série d'autres savants (7, p. 94—97 et 24, p. 189—211). Se basant sur ces recherches, on peut formuler approximativement comme suit les idées qui régnent aujourd'hui en ce domaine.

Les forces de liaison agissant entre les différentes unités structurales dans les cristaux peuvent se répartir en 4 catégories:

1. Forces de liaison des ions, c'est-à-dire forces d'attraction de deux ions de charge contraire. Exemple: liaison des ions Na^{1+} et Cl^{1-} dans le réseau NaCl.

2. Forces de liaison de valence. Un exemple typique est celui des forces de liaison entre atomes dans les réseaux atomiques typiques, par exemple la liaison entre les atomes de C dans le réseau du diamant. Une explication pleinement satisfaisante de cette liaison fait défaut pour le moment. Toutefois Heitler et London ont donné récemment une théorie de cette liaison basée sur la mécanique ondulatoire (17, 390). Ils ont réussi à montrer que le système de deux atomes d'hydrogène, construit d'après les principes de la mécanique ondulatoire, possède une énergie potentielle qui, pour une certaine valeur de la distance interatomique r, atteint une valeur minimum. Cette valeur de r sera justement la distance d'équilibre du système. La présence de ce minimum d'énergie est due au phénomène de résonance entre les deux systèmes d'ondes électroniques stationnaires répondant à la paire d'électrons de valence des deux atomes de H électriquement neutres.

3. Forces de van der Waals, agissant entre les molécules électriquement neutres. Ces forces sont engendrées par l'action d'induction mutuelle de deux molécules. Les charges présentes dans les différentes parties de ces molécules induisent de faibles charges sur la molécule voisine et produisent ainsi des forces de cohésion de cette catégorie, toujours très faibles. Des forces de ce genre peuvent se développer soit entre molécules au sens de la chimie classique, soit entre molécules au sens plus général de la cristallographie et de la chimie moderne. Un exemple du premier cas est la liaison entre les différentes molécules dans le réseau moléculaire véritable Cl_4 (fig. 11), un exemple du second cas — la liaison entre les couches I — Cd — I dans le réseau à couche CdI_2 (fig. 13).

4. Forces de liaison dans les cristaux métalliques. D'après Goldschmidt, elles résultent de ce que les unités de structure (cations?)

chargées positivement sont plongées dans un nuage d'électrons de valence communs.

Apparemment il n'existe pas de démarcation nette entre ces diverses espèces de forces de liaison. Evidemment, différentes forces peuvent agir dans un même cristal. Par exemple, dans un réseau d'ions complexes de $\{Ni\,[NH_3]_6\}\,Cl_2$, nous avons dans le groupe NH_3 des liaisons de valence, entre Ni et les 6 groupes de NH_3 — soit des forces de van der Waals, soit de nouveau des liaisons de valence, enfin, entre le complexe compris entre les signes { } et Cl — une liaison ionique.

Tel est le côté qualitatif de la question des forces qui déterminent la structure cristalline. L'exposé des données relatives à la caractéristique quantitative de ces forces en général n'entre pas dans le plan de notre communication. Nous nous bornerons donc à examiner ces donnés quantitatives pour autant qu'elles s'appliquent à l'étude des rayons ioniques.

XV. Relation entre la dureté des cristaux et leur structure

Cependant il convient tout d'abord d'examiner brièvement la dépendance qui existe entre la solidité mécanique du cristal et sa structure.

Admettons que la structure du cristal nous soit connue, c'est-à-dire que nous sachions de quelles particules et comment est construit le cristal ou la série de cristaux donnée. Admettons également comme vraies nos représentations des forces qui édifient le cristal et maintiennent ses particules en équilibre.

On peut alors prévoir qu'il doit exister une relation entre le caractère et la distance mutuelle des particules constituant le cristal d'une part et sa solidité mécanique d'autre part.

Cette question a été étudiée pour la première fois en 1920—1926 dans une série de travaux par A. Reis et L. Zimmermann (18), puis par E. Friedrich (19), sur la base des données de l'analyse röntgenométrique des structures cristallines. Leurs résultats ont été confirmés et complétés en 1927 par V. Goldschmidt (4, VIII, 102—127) sur un matériel expérimentel beaucoup plus vaste.

Vu que ces recherches ne touchent qu'en partie à la théorie des rayons ioniques, je me bornerai ici à donner deux exemples particulièrement clairs des corrélations constatées dans ce domaine.

Les forces de cohésion dans les cristaux peuvent être mesurées par différentes méthodes. L'une consiste à mesurer la dureté des cristaux. Reis et Zimmermann, comme aussi Goldschmidt, ont utilisé pour cela une des espèces de dureté—la dureté au rayage, les deux premiers auteurs travaillant avec le scléromètre de Martens, tandis que le dernier s'est contenté de l'échelle de Mohs.

Si l'on considère les cristaux à réseau ionique typique (par exemple de type NaCl), les forces de cohésion entre leurs particules, et par conséquent

aussi leur dureté au rayage, doivent augmenter à mesure que diminue la distance entre les ions et qu'augmente la charge (c'est-à-dire la valence) des ions. Cela découle clairement du fait que les forces d'attraction entre ions, en tant que forces électrostatiques, obéissent à la loi de Coulomb:

$$F = \frac{K\, e_1\, e_2}{r^2}.$$

Si nous prenons donc une série isomorphe quelconque de cristaux, c'est-à-dire une série dont tous les termes possèdent la même structure et une

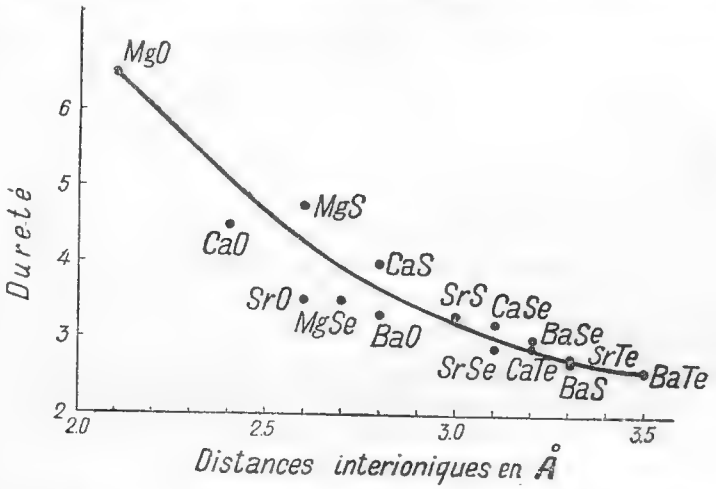


Fig. 15. Dépendence de la dureté de la distance interatomique. La structure de ces 15 combinaisons est du type NaCl. Les valences de tous les ions sont égales.

formule chimique analogue, et s'ils ont tous la même valence d'ions (et par suite les mêmes charges e_1, e_2) leur force de cohésion (et par conséquent leur dureté aussi) diminuera à mesure que diminuera la distance interionique r.

Goldschmidt a réuni un grand nombre d'exemples numériques qui le confirment. Certaines discordances constatées peuvent s'expliquer en partie par la précision insuffisante de détermination de la dureté par la méthode de Mohs, et en partie elles sont mises de nouveau au compte de la même polarisation des ions, autrement dit restent provisoirement inexpliquées.

Voici un diagramme (fig. 15) construit par nous d'après les chiffres empruntés à un des exemples les plus nets de Goldschmidt (4, VIII, 107).

Ce diagramme se rapporte à 15 cristaux ayant la formule générale MX, où M = Mg, Ca, Sr, Ba, et X = O, S, Se, Te. Nous avons déjà utilisé cette série presque au complet dans le tableau 9, ainsi qu'à la page 307, où nous avons indiqué que les cristaux de tous ces composés ont la même structure de type NaCl, sauf MgTe, qui présente une structure du type wurtzite (ZnS hexagyrique, fig. 5).

Donc, la structure de 15 de ces 16 cristaux est identique, de même la valence des ions qui les constituent; mais les distances interioniques sont

différentes. Sur la fig. 15 les distances interioniques sont reportées comme abscisses, les duretés — comme ordonnées. Bien que les points se répartissent sur une bande assez large, on distingue pourtant d'une manière suffisamment nette la tendance à la diminution de la dureté à mesure de l'augmentation de la distance entre les ions.

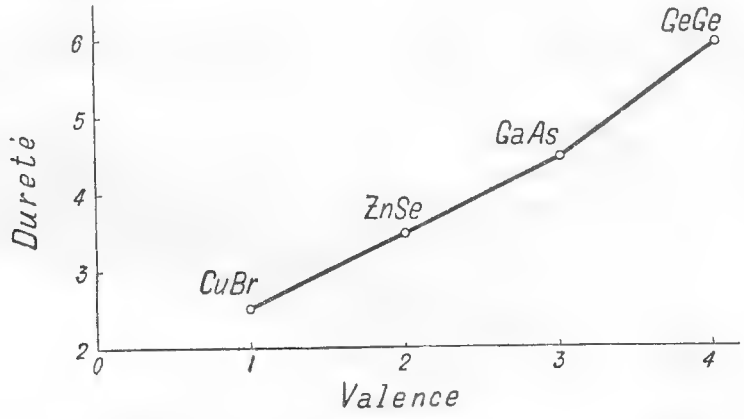


Fig. 16. Dépendence de la dureté de la valence. La structure de toutes les 4 combinaisons est du type sphalérite (ZnS). Les distances interatomiques chez toutes les 4 sont presque égales.

Le second diagramme (fig. 16) montre de la même manière la relation existant entre la dureté et la valence pour une série de substances de structure identique (type ZnS — sphalérite) et à distances interatomiques à peu près égales (4, VIII, 114).

Valence	1	2	3	4
Composition	CuBr	ZnSe	GaAs	GeGe
Distance entre les particules . .	2.46	2.45	2.44	2.43
Dureté	2.4	3—4	4.2	6

Nous nous contenterons de ces exemples. Passons maintenant aux travaux qui se proposent pour but de calculer les rayons effectifs des ions en partant des conceptions modernes de la structure des atomes et des forces qui s'exercent entre eux.

XVI. Calcul théorique des rayons ioniques dans les cristaux

En 1927 a paru un travail de L. Pauling (20) qui donnait pour la première fois le calcul théorique (ou plutôt demi-théorique) des rayons d'ions de la plupart des éléments pour le réseau du type NaCl. Examinons brièvement cet important travail.

Pauling base ses calculs sur la théorie de la structure atomique, dans la conception de la mécanique ondulatoire de Schrödinger. Comme seconde base — empirique — il prend les distances interioniques des composés halogénés des métaux alcalins: NaF 2.31 Å; KCl 3.14 Å; RbBr 3.43 Å; CsI 3.85 Å. Les trois premières distances sont celles utilisées par V. Goldschmidt (tabl. 3). Quant à la dernière, Pauling l'a obtenue, comme Goldschmidt, en réduisant de 2.7% la dimension 3.95 Å mesurée expérimentalement, pour passer de la structure du type CsCl à la structure du type NaCl (v. plus haut les explications aux tableaux 2 et 5). A ces quatre dimensions obtenues par expérience, il en ajoute une cinquième: le rayon ionique $Li^{1+}=0.60$, déduit également des données expérimentales (de la structure cristalline Li_2O).

Pauling se représente la structure de l'atome, tant à un électron (H) qu'à plusieurs électrons, en cas d'absence de polarisation, sous forme de noyau chargé positivement, entouré d'enveloppes sphériques et concentriques électroniques. Par enveloppe électronique on entend la quantité d'électricité négative qui correspond à la charge d'un électron, répartie dans tout l'espace entourant le noyau jusqu'à l'infini; la densité de la charge ϱ est maximum dans le noyau et diminue rapidement en fonction de la distance r du noyau. On constate alors ce qui suit: 1) à une distance finie quelconque r la densité de la charge ϱ est finie, c'est-à-dire que, rigoureusement parlant, chaque électron a des dimensions infiniment grandes; 2) si la densité de la charge ϱ diminue à mesure que r augmente, par contre la surface sur laquelle se répartit la charge, $4\pi r^2$, augmente; 3) la quantité d'électricité sur une sphère donnée de rayon r est égale au produit de sa surface par la densité de la charge: $4\pi r^2\varrho$; 4) au centre de l'atome on a $r=0$, par conséquent la surface de la sphère est aussi égale à 0, de même que la quantité d'électricité $\varrho_0 \times 0=0$; 5) lorsque r augmente, l'effet de l'augmentation de la surface de la sphère l'emporte d'abord sur celui de la diminution de la densité de la charge, et la quantité d'électricité augmente jusqu'à une certaine valeur $r=r_1$, mais diminue ensuite rapidement; 6) la partie principale de la charge de l'électron se trouve donc concentrée à des distances de 1—2—3 Å autour du noyau.

Chaque électron a son rayon de sphère à quantité d'électricité maximum, répondant au rayon de l'orbite électronique dans le modèle atomique de Bohr.

Lors de la formation d'une molécule de deux ions, ceux-ci sont soumis à l'action de deux forces: 1) force d'attraction mutuelle des charges de signes contraires suivant la loi de Coulomb et 2) force de répulsion des noyaux à électricité de même signe (positive). La première prédomine d'abord. Mais lorsque les enveloppes électroniques se sont suffisamment pénétrées les unes les autres, la force de répulsion s'accroît jusqu'à égaler la force d'attraction, et l'équilibre s'établit.

Le rayon effectif d'un ion donné doit varier d'après la propriété physique de ce ion étudiée par nous (20, p. 767). En partant des concep-

tions que nous venons d'exposer brièvement, Pauling s'est proposé de calculer les rayons effectifs des ions dans les cristaux à structure du type NaCl, c'est-à-dire les mêmes rayons que Goldschmidt a trouvé surtout à l'aide des données empiriques.

Il calcule tout d'abord la charge nucléaire effective ou charge effective du noyau atomique d'après la formule:

$$Z^{\text{eff}} = (Z - S_s)e, \tag{1}$$

où Z est le nombre atomique de l'élément (donné et, par conséquent, Ze — la charge réelle du noyau) et $S_s e$ — l'effet des électrons internes dérobant (screening) une partie de cette charge. L'auteur donne ensuite une formule pour le calcul de la constante S_s (size-screening constant) pour un ion quelconque, ce qui lui permet de calculer, pour chaque ion, la charge effective Z^{eff}.

Il introduit ensuite la supposition que les rayons des ions à disposition identique des électrons sont inversement proportionnels à leurs charges nucléaires effectives Z^{eff}.

Il suppose enfin que „dans les cristaux normaux à structure du type NaCl la somme des rayons ioniques est égale à la distance interionique". Il appelle „normales" les structures dans lesquelles: 1) il n'y a de contact qu'entre anions et cations et 2) la déformation des ions n'excède pas celle qui a lieu dans les structures des halogénures alcalins.

Ces différents points une fois admis, il ne reste plus qu'à diviser les distances interioniques initiales indiquées plus haut de NaF, KCl, RbBr, CsI en parties inversement proportionnelles aux charges nucléaires effectives des ions correspondants pour obtenir d'abord les rayons ioniques pour Na^{1+} et F^{1-}; K^{1+} et Cl^{1-}; Rb^{1+} et Br^{1-}; Cs^{1+} et I^{1-}, auxquels vient s'ajouter le rayon de l'ion Li^{1+}, obtenu expérimentalement pour Li_2O.

Calculant ensuite à l'aide de la formule (1) la charge effective Z^{eff} pour l'ion de chaque élément dans la supposition qu'il a une charge $+1e$ ou $-1e$, c'est-à-dire que chacun d'eux est un ion univalent, et admettant comme précédemment que les rayons effectifs de ces ions univalents sont inversement proportionnels à leurs charges nucléaires effectives Z^{eff}, on peut calculer les rayons des ions de tous les éléments, ces ions étant supposés univalents. Dans le tableau de Pauling (tabl. 22) les rayons des ions univalents sont indiqués entre parenthèses.

Le passage aux rayons d'ions plus réels d'une autre valence s'effectue à l'aide de la formule

$$R_z = R_1 Z_z^{-\frac{2}{n-1}} \tag{2}$$

où R_z est le rayon cherché de l'ion polyvalent, R_1 — le rayon déjà connu de l'ion univalent, z — la valence réelle de l'ion correspondant et n — le coefficient de répulsion des ions, introduit par Born. Ce coefficient peut être obtenu expérimentalement des observations sur la compressibilité des cristaux. Se basant sur les chiffres correspondants de Born et de Herzfeld,

TABLEAU 22

Rayons ioniques (en ångströms Å), calculés théoriquement (demi-théoriquement) pour les réseaux à indice (nombre) de coordination 6 (type NaCl) d'après Pauling, 1927

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
	H^{1-} 2.08 (2.08)						
He (0.93)	Li^{1+} 0.60 (0.60)	Be^{2+} 0.31 (0.44)	B^{3+} 0.20 (0.35)	C^{4+} 0.15 (0.29)	N^{5+} 0.11 [(0.25)	O^{6+} 0.09 (0.22)	F^{7+} 0.07 (0.19)
				C^{4-} 2.60 (4.14)	N^{3-} 1.71 (2.47)	O^{2-} 1.40 (1.76)	F^{1-} 1.36 (1.36)
Ne (1.12)	Na^{1+} 0.95 (0.95)	Mg^{2+} 0.65 (0.82)	Al^{3+} 0.50 (0.72)	Si^{4+} 0.41 (0.65)	P^{5+} 0.34 (0.59)	S^{6+} 0.29 (0.53)	Cl^{7+} 0.26 (0.49)
				Si^{4-} 2.71 (3.84)	P^{3-} 2.12 (2.79)	S^{2-} 1.84 (2.19)	Cl^{1-} 1.81 (1.81)
Ar (1.54)	K^{1+} 1.33 (1.33)	Ca^{2+} 0.99 (1.18)	Sc^{3+} 0.81 (1.06)	Ti^{4+} 0.68 (0.96)	V^{5+} 0.59 (0.88)	Cr^{6+} 0.52 (0.81)	Mn^{7+} 0.46 (0.75)
	Cu^{1+} 0.96 (0.96)	Zn^{2+} 0.74 (0.88)	Ga^{3+} 0.62 (0.81)	Ge^{4+} 0.53 (0.76)	As^{5+} 0.47 (0.71)	Se^{6+} 0.42 (0.66)	Br^{7+} 0.39 (0.62)
				Ge^{4-} 2.72 (3.71)	As^{3-} 2.22 (2.85)	Se^{2-} 1.98 (2.35)	Br^{1-} 1.95 (1.95)
Kr (1.69)	Rb^{1+} 1.48 (1.48)	Sr^{2+} 1.13 (1.32)	Y^{3+} 0.93 (1.20)	Zr^{4+} 0.80 (1.09)	Nb^{5+} 0.70 (1.00)	Mo^{6+} 0.62 (0.93)	I^{7+} 0.50 (0.77)
	Ag^{1+} 1.26 (1.26)	Cd^{2+} 0.97 (1.14)	In^{3+} 0.81 (1.04)	Sn^{4+} 0.71 (0.96)	Sb^{5+} 0.62 (0.89)	Te^{6+} 0.56 (0.82)	I^{1-} 2.16 (2.16)
				Sn^{4-} 2.94 (3.70)	Sb^{3-} 2.45 (2.95)	Te^{2-} 2.21 (2.50)	
Xe (1.90)	Cs^{1+} 1.69 (1.69)	Ba^{2+} 1.35 (1.53)	ETR				
	Au^{1+} 1.37 (1.37)	Hg^{2+} 1.10 (1.25)	Tl^{3+} 0.95 (1.15)	Pb^{4+} 0.84 (1.06)	Bi^{5+} 0.74 (0.98)		

ETR: éléments de terres rares — La^{3+} 1.15 (1.39) — Ce^{4+} 1.01 (1.27)

Remarque. Les chiffres entre parenthèses indiquent les rayons ioniques auxiliaires (pour le calcul) à supposer tous les ions univalents.

Pauling donne les valeurs suivantes de n (chaque valeur est surmontée du symbole chimique du gaz inerte dont la structure est celle de l'ion donné):

	He	Ne	Ar, Cu^{1+}	Kr, Ag^{1+}	Xe, Au^{1+}	
$n =$	5	7	9	10	12	(3)

Appliquant la formule indiquée plus haut, il n'est donc pas difficile, à l'aide des valeurs de R_1 placées entre parenthèses dans le tableau 22 et des valeurs de n données ci-dessus, de calculer pour la ligne correspondante du tableau de Mendeléev les rayons effectifs des ions à valence réelle dans les cristaux à structure de type NaCl. Par exemple, pour l'ion Si^{4+}, pour lequel le rayon de l'ion univalent donné entre parenthèses est égal à 0.65 Å, $z=+4$ et $n=7$ (Si se trouve sur la même ligne que Ne), nous obtenons facilement:

$$R_{Si^{4+}} = 0.65 \times 4^{-\frac{9}{7-1}} = 0.65 \times 4^{-0.3333},$$

c'est-à-dire

$$R_{Si^{4+}} = 0.41.$$

C'est précisement la valeur sans parenthèses indiquée dans le tableau 22 pour Si^{4+}. Sur ma proposition, le chef de l'Atelier des modèles cristallographiques de l'Institut Fedorov, V. Boudaïev, aidé de ses collaborateurs, a construit d'après les chiffres sans parenthèses du tableau de Pauling le modèle reproduit sur la fig. 17. Les sphères ioniques effectives y sont représentées par des boules (de bois) placées sur des supports en fil de fer dans les cases correspondantes du tableau de Mendeléev.

Les boules des huit lignes du tableau comprises dans le modèle sont peintes en 8 couleurs fondamentales suivant le système d'Ostwald, et dans chaque ligne l'addition de couleur blanche au ton fondamental diminue et l'addition de couleur noire augmente en allant de la valence 0 à la valeur +8. Les anions et les cations d'un même élément sont peints de la même couleur.

Il est très intéressant maintenant de comparer les rayons ioniques principalement empiriques obtenus par Goldschmidt avec les rayons ioniques principalement théoriques obtenus par Pauling. C'est ce que nous avons fait dans le tableau 23 (pages 342—343).

L'examen de ce tableau nous amène aux constatations suivantes:

1. Pour les rayons des cations les valeurs de Goldschmidt sont le plus souvent supérieures à celles de Pauling, mais pas toujours. Pour les rayons des anions, c'est l'inverse qui a lieu, à de rares exceptions près.

2. Les écarts des valeurs de Goldschmidt et de Pauling sont très variables. Pour les cations ils varient dans les limites de -0.19 Å à $+0.18$ Å, en passant par 0, ou, en %, de -47% à $+25\%$. Pour les anions: de -0.73 Å à $+0.04$ Å, en passant par 0, ou de -37% à $+2\%$.

Comme on le voit, les fluctuations sont très fortes aussi bien en grandeur absolue qu'en pourcentage. Si l'on se rappelle que les distances interioniques dans les cristaux sont déterminées avec une précision allant jusqu'à 0.01 Å et parfois davantage, il devient évident que les divergences entre les chiffres de Goldschmidt et ceux de Pauling dépassent de beaucoup les limites de l'erreur d'expériment. L'affirmation (souvent exprimée) que ces chiffres concordent bien

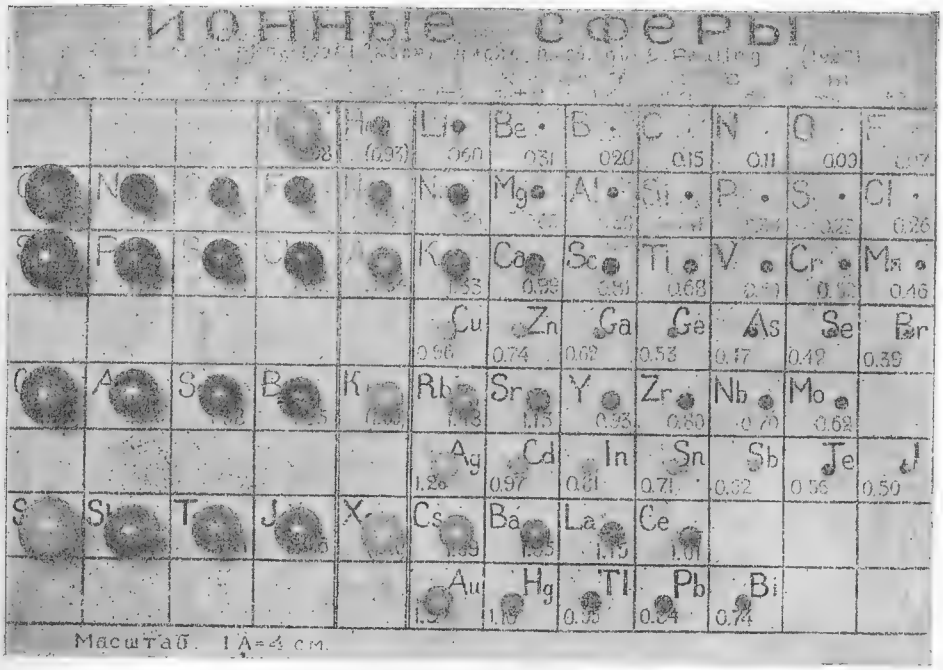


Fig. 17. Modèle du tableau de Mendeléev avec des sphères ioniques.

entre eux ne répond donc pas à la réalité. Pour mieux le mettre en lumière, examinons encore certaines conclusions qui se dégagent du tableau 23.

3. La moyenne arithmétique des écarts Δ pour les cations est de $+0.03$ Å ou de $+2\%$. Pour les anions, les valeurs correspondantes sont plus élevées: -0.16 Å ou -9%.

4. Le nombre d'écarts supérieurs ou égaux (en valeur absolue) à ± 0.10 Å est de 9 sur 36 pour les cations et de 4 sur 10 pour les anions, c'est-à-dire

$$\frac{9}{36}100 = 25\% \text{ et } \frac{4}{10}100 = 40\%.$$

Si nous considérons les valeurs de Δ exprimées en $\%$, le nombre d'écarts supérieurs ou égaux aux 10% de la grandeur à déterminer sera de 14 sur 36 (ou 39%) pour les cations et de 2 sur 10 (ou 20%) pour les anions.

Les causes de ces divergences sont aussi bien dans les deux méthodes de détermination des rayons ioniques que dans l'essence même du problème.

TABLEAU 23

Comparaison des rayons ioniques principalement empiriques de Goldschmidt avec les rayons ioniques principalement théoriques de Pauling

a) Cations

Nombre atomique	Ion	Rayons ioniques		$\Delta = r_G - r_P$	
		Goldschmidt r_G	Pauling r_P	$\times 0.01$ Å	%
3	Li^{1+}	0.78	0.60	18	23
4	Be^{2+}	0.34	0.31	3	9
6	C^{4+}	0.2	0.15	5	25
7	N^{5+}	0.1—0.2	0.11	0	0
11	Na^{1+}	0.98	0.95	3	3
12	Mg^{2+}	0.78	0.65	13	17
13	Al^{3+}	0.57	0.50	7	12
14	Si^{4+}	0.39	0.41	— 2	— 5
15	P^{5+}	0.3—0.4	0.34	0	0
16	S^{6+}	0.34	0.29	5	15
19	K^{1+}	1.33	1.33	0	0
20	Ca^{2+}	1.06	0.99	7	7
21	Sc^{3+}	0.83	0.81	2	5
22	Ti^{4+}	0.64	0.68	— 4	— 6
23	V^{5+}	0.4	0.59	—19	—47
24	Cr^{6+}	0.3—0.4	0.52	—12	—30
30	Zn^{2+}	0.83	0.74	9	11
31	Ga^{3+}	0.62	0.62	0	0
32	Ge^{4+}	0.44	0.53	— 9	—20
34	Se^{6+}	0.3—0.4	0.42	— 2	— 5
37	Rb^{1+}	1.49	1.48	1	1
38	Sr^{2+}	1.27	1.13	14	11
39	Y^{3+}	1.06	0.93	13	12
40	Zr^{4+}	0.87	0.80	7	8
41	Nb^{5+}	0.69	0.70	— 1	— 1
47	Ag^{1+}	1.13	1.26	—13	—12
48	Cd^{2+}	1.03	0.97	6	6
49	In^{3+}	0.92	0.81	12	13
50	Sn^{4+}	0.74	0.71	3	4
55	Cs^{1+}	1.65	1.69	— 4	— 2
56	Ba^{2+}	1.43	1.35	8	6
57	La^{3+}	1.22	1.15	7	6

(*Suite*)

Nombre atomique	Ion	Rayons ioniques		$\Delta = r_G - r_P$	
		Goldschmidt r_G	Pauling r_P	$\times 0.01$ Å	%
58	Ce^{4+}	1.02	1.01	1	1
80	Hg^{2+}	1.12	1.10	2	2
81	Tl^{3+}	1.05	0.95	10	10
82	Pb^{4+}	0.84	0.84	0	0
		Moyenne		+ 0.03 Å	+ 2%
		b) Anions			
1	H^{1-}	1.54	2.08	—54	—35
8	O^{2-}	1.32	1.40	— 8	— 6
9	F^{1-}	1.33	1.36	— 3	— 2
14	Si^{4-}	1.98	2.71	—73	—37
16	S^{2-}	1.74	1.84	—10	— 6
17	Cl^{1-}	1.81	1.81	0	0
34	Se^{2-}	1.91	1.98	— 7	— 4
35	Br^{1-}	1.96	1.95	1	1
52	Te^{2-}	2.11	2.21	—10	— 5
53	I^{1-}	2.20	2.16	4	2
		Moyenne		— 0.16 Å	— 9%

Nous avons vu plus haut qu'avec la méthode de Goldschmidt nous ne pouvons atteindre dans un grand nombre de cas que des résultats approximatifs.

Les calculs de Pauling ne peuvent non plus être regardés comme tout à fait exacts et les seuls possibles, comme l'a montré plus tard Zachariasen.

En même temps, il est clair que le rayon effectif de l'ion donné ne reste pas rigoureusement constant même pour les réseaux d'un même type. C'est dans cette variabilité des rayons que se trouve la cause fondamentale du peu de précision de leur détermination, quelle que soit la méthode appliquée.

Ce ne sont pas les rayons effectifs et constants des ions, mais bien les distances entre les centres des ions, mesurées par la méthode röntgenométrique, qui sont réels (ou du moins „plus réels").

Bien que les résultats obtenus par Pauling ne soient pas entièrement satisfaisants, on doit reconnaître que le grand mérite de son travail est

d'avoir raccordé la théorie des rayons ioniques et l'abondant matériel empirique rassemblé par la cristallographie structurale avec la théorie moderne de la structure de l'atome.

Si Goldschmidt qualifie à bon droit sa propre méthode d'i n d u c t i v e (nous dirions plutôt „principalement inductive"), la méthode de Pauling doit être désignée comme „principalement déductive".

Le mérite de Pauling est d'avoir été le premier à suivre cette voie et d'y avoir déjà atteint en général des résultats importants, mais qui exigent maintenant d'être précisés et approfondis davantage.

À part la détermination des rayons effectifs des ions, le travail de Pauling contient encore une série d'autres résultats intéressants, sur lesquels il est impossible ici de nous arrêter. Signalons seulement que, se basant sur le calcul de l'énergie des différents réseaux, Pauling est arrivé à d'autres limites géométriques entre certaines paires de structures que celles obtenues par Goldschmidt.

Leur comparaison est donnée dans le tableau 24.

TABLEAU 24

Comparaison des limites géométriques entre différentes structures d'après Goldschmidt et d'après Pauling

Type de structure	$R_M : R_X$ limitatif	
	d'après Goldschmidt	d'après Pauling
Fluorine > rutile	0.73	0.65
Sel gemme > sphalérite	0.41	0.33

A noter qu'une partie des exemples réels concorde avec les premières limites, une autre partie — avec les secondes.

XVII. Suite des recherches pour la détermination théorique des distances interioniques dans les cristaux

Aux travaux de V. Goldschmidt et de L. Pauling analysés ci-dessus se rattache le travail de W. Zachariasen (21) paru en 1931.

L'auteur atteint deux résultats essentiels:

1. Comme complément à la règle de Pauling pour le passage des rayons (et par conséquent des distances interioniques) des ions univalents aux rayons (et distances interioniques) des ions de valence z, Zachariasen donne une méthode pour le passage des distances interioniques dans les structures à indice de coordination égal à 6 (type NaCl ou type rutile), aux distances

interioniques dans les structures à autres indices de coordination (c'est-à-dire aux structures d'autres types).

2. Revisant à nouveau les données empiriques sur les distances interioniques, il obtient à l'aide des deux règles ci-dessus mentionnées une nouvelle série de rayons effectifs d'ions s'accordant mieux avec les données empiriques que les séries de Goldschmidt et de Pauling.

Examinons d'abord le premier problème.

La base théorique de tous les calculs de Zachariasen consiste principalement dans la formule de Born concernant l'énergie potentielle du cristal, formule utilisée également par Pauling:

$$\Phi = -\frac{Az_1 z_2 e^2}{R} + \frac{B}{R^n}. \qquad (4)$$

Ici la quantité Φ (dite „énergie potentielle du cristal"), selon M. Born (22, p. 745), est le travail qu'il faut accomplir pour construire le cristal d'un composé binaire avec des ions infiniment éloignés l'un de l'autre, ce travail se rapportant à une molécule, c'est-à-dire à une paire d'atomes.

Le premier terme de la formule exprime le travail nécessaire pour surmonter les forces d'attraction (forces de Coulomb) entre les deux ions, le second — le travail nécessaire pour surmonter les forces de répulsion entre eux.

Dans le premier terme z_1 et z_2 sont les valeurs absolues des valences des deux ions: ainsi, $z_1 e$ et $z_2 e$ sont les valeurs absolues de leurs charges. R est la distance entre les centres des ions. Donc $\frac{z_1 z_2 e^2}{r^2}$ est la force d'attraction de Coulomb entre les ions et $\int_{\infty}^{R} -\frac{z_1 z_2 e^2}{r^2}\, dr = -\frac{z_1 z_2 e^2}{R}$ est le travail mentionné ci-dessus, rapporté à une paire des ions, A est la constante dite constante de Madelung, différente pour chaque structure et égale à la valeur absolue de l'énergie électrostatique pour une molécule du réseau en supposant $z_1 = z_2 = 1$, $e = 1$ et $R = 1$.

Dans le second terme Born suppose que les forces de répulsion entre les ions sont inversement proportionnelles à une certaine puissance de la distance R, l'exposant n dépendant de la structure des ions qui constituent le cristal.

C'est ce coefficient n qui entre dans la formule (2) donnée précédemment, que nous déduirons plus loin de la formule (4).

B est une quantité dépendant de R et de n et par conséquent inconnue (pour les détails, v. 22, 745—746, où cette quantité B est désignée par β et la distance R par δ). Cependant Zachariasen se dispense de la définir en l'éliminant.

Partant de la formule (4) de Born Zachariasen se pose tout d'abord les deux problèmes suivants:

1. Donner une explication théorique de la dépendance existant entre la distance interionique du composé binaire et la valence des deux ions et

élaborer un procédé pour passer des distances interioniques en cas d'ions univalents à ces mêmes distances en cas d'ions polyvalents.

2. Donner une explication théorique de la dépendance entre les distances interioniques et la structure (Goldschmidt a découvert cette dépendance inductivement en systématisant les données expérimentales) et élaborer un procédé pour passer des distances interioniques dans une structure quelconque aux distances interioniques dans une autre structure.

En ce qui concerne le premier problème, l'auteur emprunte la solution à Pauling, déduisant comme ce dernier de l'équation (4) l'expression (2). L'opération est si simple que nous pouvons la reproduire en entier.

À l'état d'équilibre l'énergie potentielle du cristal Φ doit avoir une valeur minimum. Par conséquent

$$\frac{\partial \Phi}{\partial R} = 0.$$

En différentiant l'équation (4), nous obtenons:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial R} = -\frac{A z_1 z_2 e^2}{R^2_{z_1 z_2}} + \frac{B}{R^{n+1}_{z_1 z_2}} = 0;$$

$$A z_1 z_2 e^2 R^{n-1}_{z_1 z_2} = B;$$

$$R_{z_1 z_2} = \sqrt[n-1]{\frac{B}{A z_1 z_2 e^2}}. \tag{5}$$

Pour les ions univalents nous aurons:

$$R_{11} = \sqrt[n-1]{\frac{B}{A e^2}}.$$

D'où:

$$R_{z_1 z_2} = R_{11} \frac{1}{\sqrt[n-1]{z_1 z_2}} = R_{11} (z_1 z_2)^{-\frac{1}{n-1}}, \tag{6}$$

ce qui correspond à la formule (2) pour $z_1 = z_2$ en supposant que les rayons effectifs sont proportionnels aux distances interioniques.

De la formule (6) nous obtenons inversement:

$$R_{11} = R_{z_1 z_2} \sqrt[n-1]{z_1 z_2}. \tag{7}$$

À l'aide de la formule (7) on peut passer d'une distance empirique quelconque entre ions polyvalents à une certaine distance auxiliaire imaginaire, qui existerait entre eux (à la même structure) s'ils étaient univalents, c'est à dire s'ils avaient les charges égales à la charge d'un électron. Inversement: connaissant cette distance auxiliaire „univalente", on peut à l'aide de la formule (6) calculer la distance réelle $R_{z_1 z_2}$ entre ces mêmes ions ayant des valences z_1 et z_2 quelconques.

C'est pourquoi Zachariasen souligne qu'il est très important de connaître les valeurs des rayons effectifs des ions univalents, vu qu'il est toujours possible, à l'aide de la formule (6), de passer des ions univalents aux ions de valence quelconque donnée.

Pour plus de commodité, il a dressé d'avance une table des valeurs de l'expression $k = \sqrt[n-1]{z_1 z_2}$ pour les valeurs de n comprises entre 5 à 12 et les valeurs de $z_1 z_3$ comprises entre 2 et 16. Il a obtenu une valeur minimum $k = 1.065$ pour $z_1 z_2 = 2$ et $n = 12$, et une valeur maximum $k = 2.000$ pour $z_1 z_2 = 16$ et $n = 2$.

Ainsi, la distance entre un ion octovalent et un ion divalent sera double de leur distance auxiliaire, calculée pour le cas où tous deux sont supposés univalents.

Passons maintenant au second problème traité par Zachariasen, concernant la variation des distances interioniques en fonction de la structure. La solution appartient à l'auteur lui-même.

Comme nous l'avons vu plus haut (formule 5), on a pour le réseau cristallin à l'état d'équilibre:

$$R_{z_1 z_2} = \sqrt[n-1]{\frac{B}{A z_1 z_2 e^2}}.$$

Si nous calculons $R_{z_1 z_2}$ pour un composé binaire d'une même paire d'ions, c'est-à-dire ayant une seule et même valeur $z_1 z_2$, dans des réseaux de deux types, par exemple du type CsCl et du type NaCl, et si nous prenons le rapport de ces deux distances interioniques $R_{z_1 z_2}$, nous obtiendrons:

$$\frac{R_{CsCl}}{R_{NaCl}} = \sqrt[n-1]{\frac{B_{CsCl}}{B_{NaCl}} \cdot \frac{A_{NaCl}}{A_{CsCl}}}. \tag{8}$$

Dans le premier réseau l'indice (ou nombre) de coordination, c'est-à-dire le nombre d'ions d'un élément entourant chaque ion de l'autre élément, est égal à 8, dans le second — à 6.

D'une manière analogue, nous pouvons écrire pour les réseaux de la fluorine (indice de coordination 8) et du rutile (indice de coordination 6):

$$\frac{R_{CaF_2}}{R_{TiO_2}} = \sqrt[n-1]{\frac{B_{CaF_2}}{B_{TiO_2}} \cdot \frac{A_{TiO_2}}{A_{CaF_2}}}. \tag{9}$$

Les constantes de Madelung A ont été calculées pour une série de réseaux, en partant de leurs dimensions réelles. Comparons les valeurs de leurs rapports pour les deux paires de réseaux considérées:

$$\frac{A_{NaCl}}{A_{CsCl}} = \frac{1.748}{1.762} = 0.99 \quad \text{et} \quad \frac{A_{TiO_2}}{A_{CaF_2}} = \frac{4.80}{5.04} = 0.95.$$

De même, pour le passage des réseaux NaCl et TiO_2 (indice de coord. 6) respectivement aux réseaux ZnS et SiO_2 (indice de coord. 4) nous aurons:

$$\frac{A_{ZnS}}{A_{NaCl}} = \frac{1.640}{1.748} = 0.94 \quad \text{et} \quad \frac{A_{SiO_2}}{A_{TiO_2}} = \frac{4.40}{4.80} = 0.92.$$

Nous voyons que le rapport $\frac{A_1}{A_2}$ est peu variable pour les paires de réseaux considérées, surtout pour celles qui ont un même rapport des indices de coordination (0.99 et 0.95 pour la première paire, 0.94 et 0.92 pour la seconde).

Passant aux quantités B, Zachariasen remarque que B est le coefficient de répulsion. S'il s'agit de réseau où il n'y a pas de contact entre anions, l'énergie de répulsion dépendra presque exclusivement de la répulsion entre l'anion et le cation et sera, à première appoximation, proportionnelle au nombre de ces contacts par molécule, c'est-a-dire à l'indice de coordination. Le rapport $\frac{B_1}{B_2}$ dans les formules (8), (9) et autres semblables sera donc égal au rapport des indices de coordination, c'est-à dire:

$$\frac{B_{CsCl}}{B_{NaCl}} = \frac{B_{CaF_2}}{B_{TiO_2}} = \frac{8}{6} \quad \text{et} \quad \frac{B_{NaCl}}{B_{ZnS}} = \frac{B_{TiO_2}}{B_{SiO_2}} = \frac{6}{4}.$$

Remarquant que $\frac{A_1}{A_2}$ est plus ou moins constant, surtout pour les réseaux ayant le même indice de coordination, nous trouverons:

$$\frac{R_{CsCl}}{R_{NaCl}} = \sqrt[n-1]{\frac{8}{6}\frac{A_{NaCl}}{A_{CsCl}}} \quad \text{et presque} \quad = \sqrt[n-1]{\frac{8}{6}\frac{A_{TiO_2}}{A_{CaF_2}}} = \frac{R_{CaF_2}}{R_{TiO_2}}.$$

De même:

$$\frac{R_{NaCl}}{R_{ZnS}} = \sqrt[n-1]{\frac{6}{4}\frac{A_{ZnS}}{A_{NaCl}}} \quad \text{et presque} \quad = \sqrt[n-1]{\frac{6}{4}\frac{A_{SiO_2}}{A_{TiO_2}}} = \frac{R_{TiO_2}}{R_{SiO_2}}.$$

On en peut conclure qu'en général le rapport $\frac{R_M}{R_N}$ pour deux réseaux ayant le même rapport des indices de coordination $\frac{M}{N}$ reste constant:

$$\left.\begin{aligned} \frac{R_{12}}{R_8} = \frac{R_9}{R_6} = \frac{R_6}{R_4} = \frac{R_3}{R_2} = \sqrt[n-1]{\frac{6}{4} \times 0.927} = \sqrt[n-1]{1.391} \\ \frac{R_{12}}{R_9} = \frac{R_8}{R_6} = \frac{R_4}{R_3} = \sqrt[n-1]{\frac{8}{6} \times 0.974} = \sqrt[n-1]{1.296}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Ce sont justement les formules (10) qui permettent de calculer, à partir des distances entre deux ions donnés dans une certaine structure, les distances entre ces mêmes ions dans une autre structure.

L'exposant n dépend ici de la configuration des électrons externes. Ses valeurs ont été données plus haut dans les formules (3).

Calculons par exemple combien de fois doivent être augmentées les distances interioniques (et par conséquent les rayons effectifs des ions) en passant de la structure de type NaCl à la structure de type CsCl. L'indice de coordination pour la première structure étant égal à 6 (v. fig. 2) et pour la seconde à 8 (fig. 3), nous avons:

$$\frac{R_{CsCl}}{R_{NaCl}} = \frac{R_8}{R_6} = \sqrt[n-1]{1.296}.$$

L'ion Na^{1+} (nombre atomique 11) a la même configuration des électrons externes que Ne (nombre atomique 10). Par conséquent (formule 3): $n_{Na^{1+}} = 7$.

L'ion Cl^{1-} (nombre atomique 17) a la même configuration des électrons que Ar (nombre atomique 18). Par conséquent: $n_{Cl^-}=9$.

Enfin l'ion Cs^{1+} (nombre atomique 55) possède la configuration de Xe (nombre atomique 54), donc: $n_{Cs^{1+}}=12$.

Prenant la valeur moyenne de n, qui est approximativement 9, nous obtenons:

$$\frac{R_{CsCl}}{R_{NaCl}}=\sqrt[8]{1.296}=1.033,$$

ce qui concorde parfaitement avec le rapport 1.03 trouvé empiriquement par V. Goldschmidt (v. tabl. 1).

Zachariasen donne ensuite en fonction de n la table des valeurs du coefficient $\frac{R_x}{R_6}$, par lequel il faut multiplier les distances entre ions (et par conséquent aussi les rayons effectifs des ions) dans la structure de type NaCl à indice de coordination 6, pour passer aux distances entre ions dans les structures à autre indice de coordination x dépendant de n. Ces valeurs ont été calculées à l'aide des formules (10) de R_2 à R_{12} pour les valeurs de n comprises entre 5 et 12.

La valeur maximum du multiplicateur de transition s'obtient pour R_{12} et $n=5$, soit:

$$\frac{R_{12}}{R_6}=1.160 \text{ (pour } n=5);$$

la valeur minimum — pour R_2 et $n=5$, soit:

$$\frac{R_2}{R_6}=\frac{R_2}{R_3}\cdot\frac{R_3}{R_4}\cdot\frac{R_4}{R_6}=0.793 \text{ (pour } n=5).$$

Appliquant les deux règles exposées plus haut, suivant lesquelles on peut passer des distances entre ions de valence donnée dans des réseaux à indice de coordination donné aux distances entre ions de valence quelconque dans des réseaux à indice de coordination quelconque, Zachariasen procède ensuite comme suit.

Il n'utilise que les distances interioniques empiriques les plus sures, évitant les réseaux où l'on peut supposer un contact des anions. Les distances interioniques ainsi choisies sont réduites, à l'aide des deux régles ci-dessus mentionnées, aux distances interioniques „univalentes“ par multiplication par $\sqrt[n-1]{z_1 z_2}$ (formule 7), puis aux distances interioniques pour indice de coordination 6 au moyen des formules (10). Il obtient de cette manière un système de valeurs auxiliaires des distances interioniques.

Prenant ensuite le rayon effectif de l'ion $K^{1+}=1.33$ Å et de l'ion $Cl^{1-}=1{,}81$ Å, il obtient successivement, comme Goldschmidt, les rayons effectifs de toute une série d'autres ions, mais dans la supposition que ces ions sont univalents et que les réseaux ont un indice de coordination égal à 6 (c'est-à-dire appartiennent au type de NaCl, du rutile et autres semblables).

TABLEAU 25

„Rayons univalents" auxiliaires des ions dans les structures à indice de coordination 6
(d'après Zachariasen, 1931)

			H^{1-} (1.36)	Li^{1+} (0.68)	Be^{2+} (0.55)	B^{3+} (0.42)	C^{4+} (0.38)	N^{5+} (0.35)			Cl^{7+} (0.63)
		O^{2-} (1.76)	F^{1-} (1.33)	Na^{1+} (0.98)	Mg^{2+} (0.89)	Al^{3+} (0.79	Si^{4+} (0.69)	P^{5+} (0.66)	S^{6+} (0.64)		Mn^{7+} (0.68)
	N^{3-} (2.02)	S^{2-} (2.20)	Cl^{1-} (1.81)	K^{1+} (1.33)	Ca^{2+} (1.17)	Sc^{3+} (1.03)	Ti^{4+} (0.88)	V^{5+} (0.82)	Cr^{6+} (0.70)		
C^{4-} (2.49)	P^{3-} (2.56)	Se^{2-} (2.29)	Br^{1-} (1.96)	Rb^{1+} (1.48)	Sr^{2+} (1.34)	Y^{3+} (1.19)	Zr^{4+} (1.07)	Nb^{5+} (0.98)	Mo^{6+} (0.90)		
Si^{4-} (2.97)	As^{3-} (2.62)	Te^{2-} (2.47)	I^{1-} (2.19)	Cs^{1+} (1.67)	Ba^{2+} (1.49)	La^{3+} (1.30)	Ce^{4+} (1.14)	Th^{4+} (1.24)			
	Sb^{3-} (2.77)										

La série des „rayons univalents" de Zachariasen est groupée par lui dans le tableau suivant (tabl. 25).

Ces valeurs sont directement comparables aux valeurs de Pauling (tabl. 22) placés entre parenthèses.

Il n'est pas difficile, à l'aide des formules (6) et (10), d'en obtenir des chiffres comparables aux chiffres sans parenthèses de Goldschmidt (tabl. 1) et de Pauling (tabl. 22). Le tableau 26 met en regard ces trois rangées de valeurs correspondantes (21, p. 146).

Pour terminer, Zachariasen donne un tableau comparatif des distances interioniques réelles dans 82 cristaux de structures différentes et des distances interioniques calculées d'après les rayons des ions par lui-même, par Goldschmidt et par Pauling. Ses propres calculs ont été faits à partir des rayons d'ions univalents (tabl. 25) avec correction subséquente pour la valence et pour l'indice de coordination de la structure correspondante. Quant aux distances de Goldschmidt et de Pauling, elles ont été obtenues par addition directe des rayons effectifs d'ions trouvés par eux, si la distance cherchée se rapportait à une structure du type de NaCl ou du rutile; par contre, si la structure était d'un autre type, la distance entre ions obtenue par addition des rayons était corrigée pour l'in-

TABLEAU 26

Comparaison des rayons effectifs des ions d'après Goldschmidt (G), Zachariasen (Z) et Pauling (P)

		H^{1-}	Li^{1+}	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}
Z		1.36	0.68	0.39	0.24	0.19
G		1.27	0.78	0.34	—	0.20
P		2.08	0.60	0.31	0.20	0.15
	O^{2-}	F^{1-}	Na^{1+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
Z	1.40	1.33	0.98	0.71	0.55	0.44
G	1.32	1.33	0.98	0.78	0.57	0.39
P	1.40	1.36	0.95	0.65	0.50	0.41
	S^{2-}	Cl^{1-}	K^{1+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
Z	1.85	1.81	1.33	0.98	0.78	0.62
G	1.74	1.81	1.33	1.06	0.83	0.64
P	1.84	1.81	1.33	0.99	0.81	0.68
	Se^{2-}	Br^{1-}	Rb^{1+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}
Z	1.96	1.96	1.48	1.15	0.93	0.79
G	1.91	1.96	1.49	1.27	1.06	0.87
P	1.98	1.95	1.48	1.13	0.93	0.80
	Te^{2-}	I^{1-}	Cs^{1+}	Ba^{2+}	La^{3+}	Ce^{4+}
Z	2.18	2.19	1.67	1.31	1.06	0.89
G	2.11	2.20	1.65	1.43	1.22	1.02
P	2.21	2.16	1.69	1.35	1.15	1.01

dice de coordination, comme nous avons vu plus haut. Nous ne reproduirons pas ce tableau de Zachariasen, nous bornant à indiquer les résultats auxquels nous a conduit notre examen détaillé de ce tableau. Nous avons calculé les écarts des distances entre les ions données par chacun de ces trois auteurs par rapport aux dimensions trouvées expérimentalement. Puis nous avons déterminé pour chaque auteur: 1) les limites de variation de ces écarts; 2) le nombre d'écarts $\geqslant 10$ Å, en valeur absolue et en %. Les résultats sont consignés dans le tableau 27.

TABLEAU 27

Caractéristique des écarts des distances entre ions, calculées à partir des rayons d'ions par trois auteurs différents, par rapport aux distances trouvées empiriquement

	Zachariasen	Goldschmidt	Pauling
Amplitude des écarts . .	de — 8 à + 16 Å	de — 19 à + 23 Å	de — 30 à + 27 Å
Nombre d'écarts $\geqslant 10$ Å	2 (sur 82) $2^1/_2$%	13 (sur 70) 19%	27 (sur 73) 37%

Ce tableau témoigne nettement en faveur du procédé de calcul employé par Zachariasen. Il ne faut pas oublier, toutefois, qu'il a été dressé par l'auteur en grande partie sur les données relatives aux composés mêmes qui lui ont servi à calculer ses rayons d'ions. Pour pouvoir se prononcer résolument en faveur de cette méthode, il faudrait la vérifier aussi largement que possible, en tenant compte de toutes les données numériques expérimentales dont on dispose aujourd'hui.

Il convient d'ajouter que tous les calculs de Zachariasen exposés ci-dessus se sont trouvés applicables seulement aux ions ayant une configuration d'électrons répondant à celle des gaz inertes He, Ne, Ar, Kr, Xe. Les tentatives de l'auteur d'étendre cette méthode aux lignes de Cu, Ag et Au du tableau de Mendeléev n'ont pas abouti à des résultats satisfaisants (21, p. 152). L'exemple suivant montre clairement les difficultés qui surgissent ici. La distance Ag — F (tabl. 8) est égale à 2.46 Å, la distance Na — F à 2.31 Å, (tabl. 3). La première est donc de 0.15 Å plus grande que la seconde. Or, pour Ag — Br nous avons 2.88 Å et pour Na — Br 2.97 Å; la première est ici de 0.09 Å plus petite que la seconde. Si les rayons d'ions des éléments restaient constants dans tous ces composés, tel fait ne serait pas possible. Comme Goldschmidt, Zachariasen voit la cause de ces divergences dans la polarisation des ions.

Nous terminerons là-dessus l'exposé de la théorie des rayons d'atomes et d'ions dans les cristaux. Ajoutons qu'on peut trouver une série de détails et d'indications sur de nouveaux travaux en ce domaine (outre les ouvrages fondamentaux déja cités ici) dans un petit livre de O. Hassel (23) récemment paru, qui contient une revue de la nouvelle littérature sur la cristallochimie.

XVIII. Conclusion

La théorie des rayons ioniques que nous venons d'exposer ici touche et élucide une série de questions cardinales de la structure des cristaux et de la structure de la matière en général. Comme nous l'avons vu, cette théorie est liée avec un des problèmes les plus essentiels de la cristallographie: la prédiction et le calcul de la structure cristalline d'une substance quelconque, dont on connaît la formule chimique.

C'est là le premier point important de cette théorie.

Un second point non moins important, qui se rattache au premier, consiste dans la liaison qu'elle établit, à l'étape actuelle de son développement, entre la vaste quantité des faits empiriques toujours plus abondants relatifs aux structures cristallines et la théorie de la structure de l'atome, la théorie de l'interactions des ions — ces nouvelles conquêtes de la physique moderne, qui présentent un si profond intérêt.

Son importance se manifeste, troisièmement, dans l'aide purement pratique qu'elle a apportée et qu'elle continue d'apporter à l'étude des structures cristallines.

Quatrièmement, enfin, la théorie des rayons atomiques élucide un grand nombre de questions dans le domaine de la chimie et, par conséquent aussi, des autres sciences qui s'appuyent sur elle: métallographie, minéralogie, géochimie, pétrologie, théorie des gîtes minéraux et une série d'autres branches de science d'un caractère encore plus pratique.

Ce que nous venons de dire suffit à montrer à quel point il est utile et même indispensable aux savants et aux hommes de la pratique d'avoir une juste représentation de cette théorie. Et nous nous permettrons de terminer en exprimant l'espoir que notre rapport contribuera dans notre Union à faire atteindre ce but important.

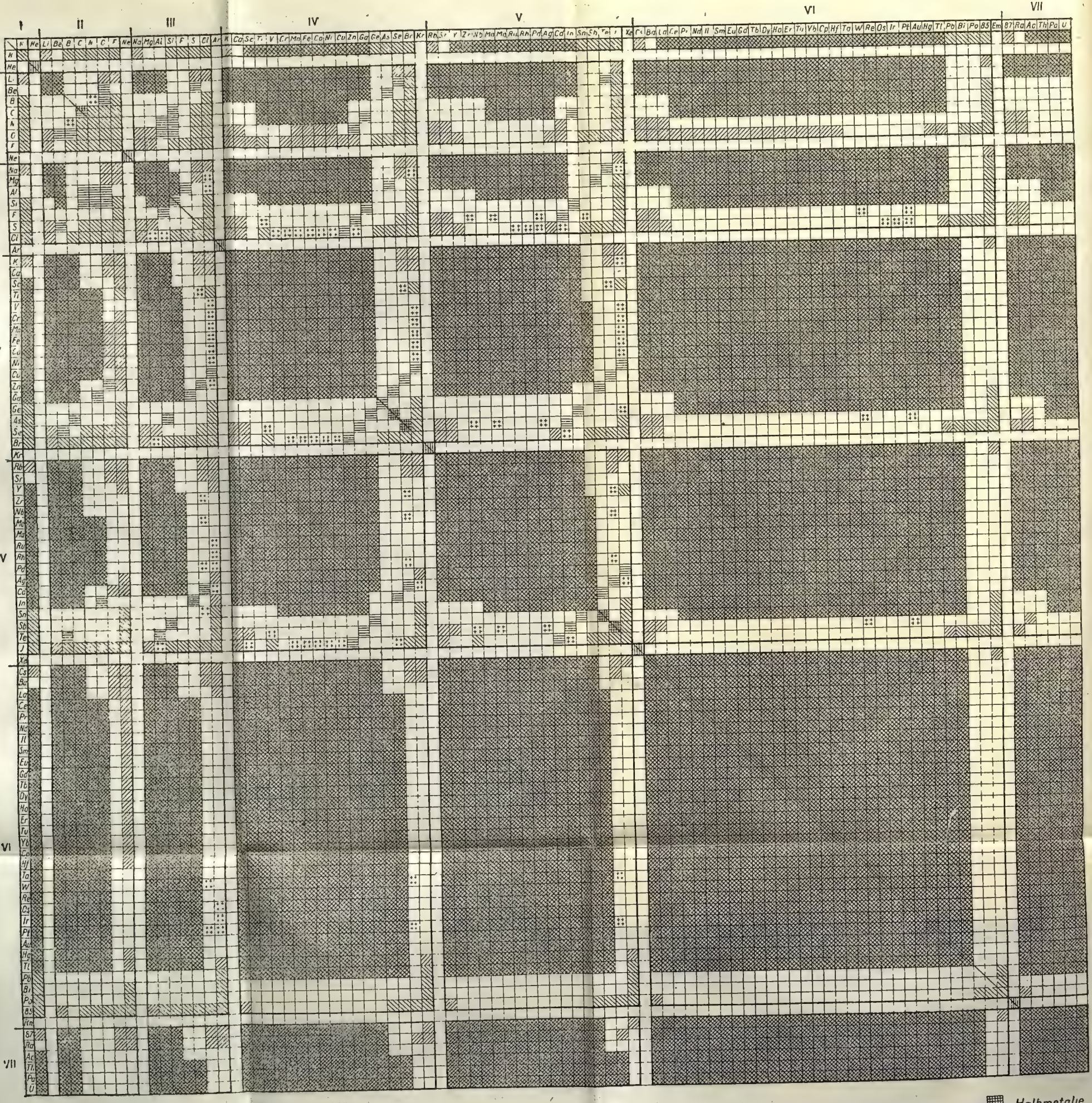
Institut Fedorov
(École supérieure des mines de Leningrad)
Leningrad, 1934

BIBLIOGRAPHIE

1. Hull, A. Journ. of the Franklin Institute, 1, 93, 1922. (Cité d'après la traduction russe de W. G. Bragg et W. L. Bragg. Les rayons X et la structure des cristaux. 1929, 146.)
2. Bragg, W. G. et Bragg, W. L. Les rayons X et la structure des cristaux. Traduction russe de G. Wulf et E. Špolskij, 1929.
3. Wyckoff, R. W. The structure of crystals, 1924, 398.
4. Goldschmidt, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I—VIII, Oslo. 1923—1927.
5. Goldschmidt, V. M. La structure des cristaux et la composition chimique. Les progrès de la physique. La métallophysique. Recueil sous la rédaction de S. Konobéevskij, 1933 (en russe). (Ce travail, rédigé par G. Chodakov, est une combinaison de trois articles de V. Goldschmidt, 1926—1929.)
6. Goldschmidt, V. M. Travaux de géochimie et de cristallochimie. Recueil „Les principes fondamentaux de la Géochimie" (en russe). (Traductions et compilations d'articles de V. Goldschmidt.)
7. Goldschmidt, V. M. Kristallchemie. Fortschritte d. Min., Krist. u. Petrographie, 1931, XV, 2, 73—146.
8. Ewald, P. P. u. Hermann, C. Strukturbericht, 1931.
9. Fedorov, E. La loi fondamentale de la cristallochimie. Bull. Acad. Sc., Petrograd, 1916, 435 (en russe).
10. Šubnikov, A. La loi fondamentale de la cristallochimie. Bull. Acad. Sc. de l'URSS, 1922, 515—524 (en russe).
11. Šubnikov, A. Cristallographie, 1925, 320—324 (en russe).
12. Boldyrev, A. Cristallographie, 1934 (en russe). — V. aussi A. Boldyrev, Cristalografia, 1934. Trad. espagnole par Dr. R. Candel Vila.
13. Groth, P. Chemische Kristallographie. Einleitung, 1905.
14. Steinmetz, H. Fortschritte und Probleme der chemischen Kristallographie, Fortschr. d. Min., Krist. u. Petrographie, 1927, XII, 117—219.
15. Bragg, W. L. The structure of silicates. 1932. Traduction russe de E. Broderson sous la réd. du prof. N. Padurov, 1934.
16. Boldyrev, A. Introduction à l'étude des silicates. Manuel de minéralogie, 1932, 9—28 (en russe).
17. Rabinowitsch, E. u. Thilo, E. Periodisches System. Geschichte und Theorie, 1930. Traduction russe de J. Frank et L. Tumerman, 1933.

18. Reis, A. u. Zimmermann, L. Untersuchungen über die Härte fester Stoffe und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution. Zeit. f. phys. Chem., **102**, 1922, 298. Über Härte und Härteanisotropie. Zeit. f. Krist. **57**, 5, 449—493.
19. Friederich, E. Über die Härte anorganischer Körper und die der Elemente. Fortschr. d. Chemie, Physik und physik. Chemie, **18**, 12, 1926.
20. Pauling, L. The sizes of ions and the structure of ionic crystals. The Journ. of the Am. Chem. Soc., **49**, 1927, № 3, 765—790.
21. Zachariasen, W. H. A set of empirical crystal radii for ions with inert gas configuration. Zeit. f. Krist., **80**, 1931, 137—153.
22. Born, M. Atomtheorie des festen Zustandes. (Dynamik der Kristallgitter.) 2. Aufl., 1923.
23. Hassel, O. Kristallchemie, 1934, 1—114.
24. Mauguin, Ch. La structure des cristaux, 1924.

TABLE 1



Менделеевский съезд, I

H. G. Grimm
Ludwigshafen/Rhein. Forschungslaboratorium
Oppau der I. G. Farbenindustrie

DAS PERIODISCHE SYSTEM DER CHEMISCHEN VERBINDUNGEN VOM TYP A_mB_n

In der vorliegenden Arbeit wird damit begonnen, eine möglichst übersichtliche und vollständige Systematik der einfachen chemischen Verbindungen vom Typ A_mB_n auf den heutigen Kenntnissen vom Bau der Atome, Moleküle und Kristalle aufzubauen. Das Ziel, dessen Erreichung mit einer solchen Systematik angebahnt werden soll, ist eine immer tiefer gehende Aufhellung des Zusammenhanges zwischen dem Bau der isolierten Einzelatome, wie sie der Spektroskopiker erforscht, mit dem Bau und den Eigenschaften der einfachen chemischen Verbindungen.

I. SYSTEMATIK DER VERBINDUNGEN A_mB_n

a) Beschreibung der Tabelle des Periodischen Systems der Verbindungen

Man erhält die erforderliche Übersicht über die Verbindungen vom Typ A_mB_n, wenn man in einer Tabelle der Reihe nach sämtliche 92 Elemente sowohl längs der Abszissen- als auch der Ordinatenachse aufträgt und in die Felder der Tabelle die Kombinationen A_mB_n aus zwei verschiedenen Atomarten einträgt, und zwar derart, dass die oben aufgeführten Elemente an erster Stelle (A-Atome), die links aufgeführten an zweiter Stelle (B-Atome) geschrieben werden.

Die auf die beschriebene Weise erhaltene Tabelle (Tab. 1) zerfällt in 49 Einzeltabellen, innerhalb welcher jeweils die Elemente zweier Perioden des Systems der Elemente miteinander kombiniert sind. Da die Verbindung X_mY_n identisch mit Y_nX_m ist, treten alle Verbindungen zweimal auf; es kann jedoch wegen der später zu ziehenden Schlüsse zunächst nicht auf die doppelte Aufführung aller Verbindungen verzichtet werden. Die entstehende Gesamttabelle spiegelt die Eigentümlichkeiten des Periodischen Systems der Atome bezw. der kondensierten Elemente teils in verstärktem Masse, teils in veränderter Weise wieder, und zwar, weil beide Verbindungsbestandteile zu den Eigenschaften beitragen. Die chemischen Elemente, wie sie in der üblichen Tabelle des Periodischen Systems aufgeführt sind,

stellen in der Gesamttabelle der Verbindungen A_mB_n nur den Sonderfall $A=B$ dar. Die Gesamtzahl der Kombinationen A_mB_n berechnet sich leicht zu

$$\frac{86^2}{2}+6+\frac{86}{2}=3747.$$

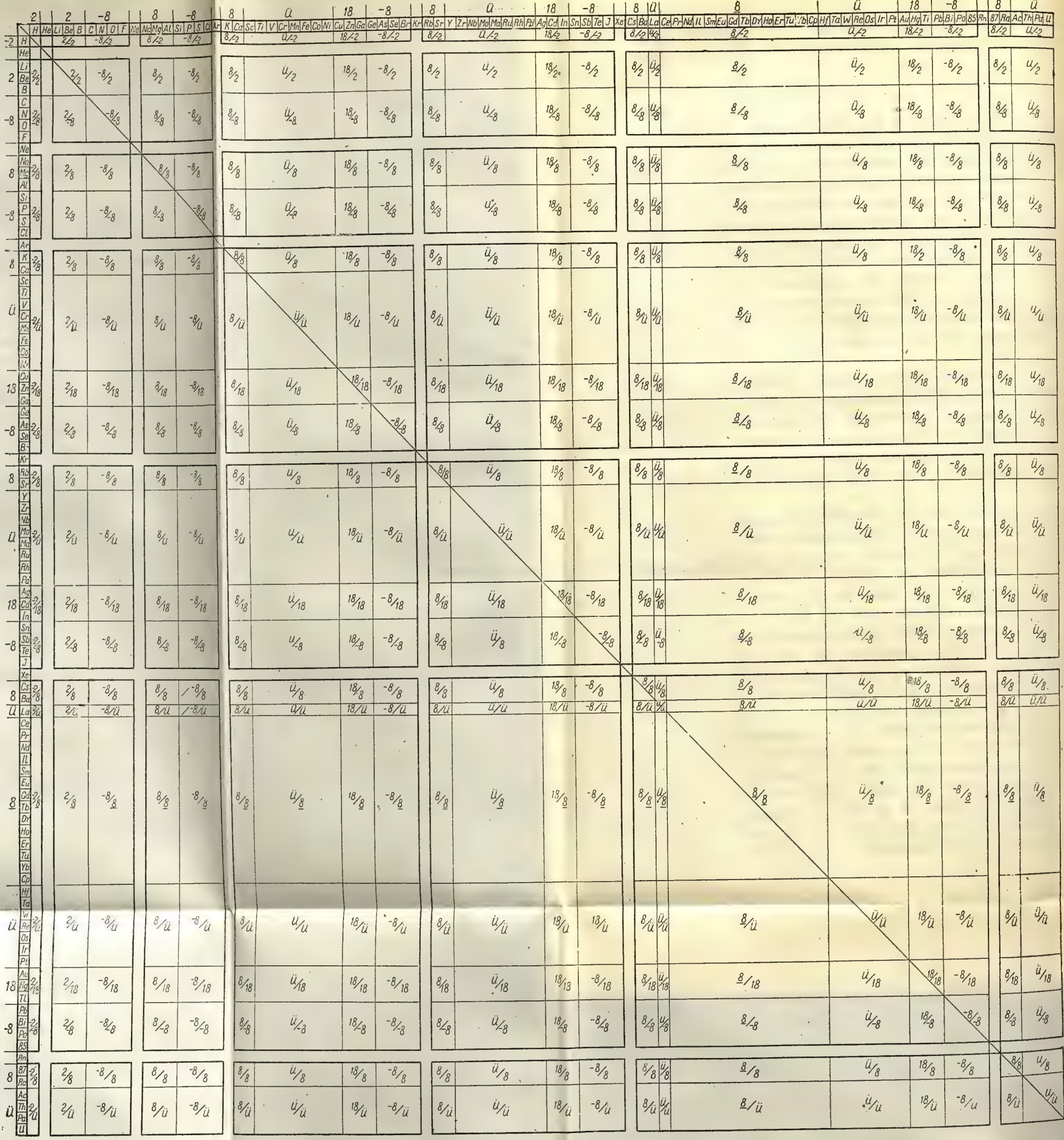
Als Variable treten in dieser Tabelle die Gruppennummern V_A und V_B und die Periodenziffern p_A und p_B auf, wobei sich die Indizes auf das betreffende Atom der Verbindung A_mB_n beziehen. Die Gruppennummer V ist im allgemeinen mit der sogenannten Maximalvalenzzahl gegen Sauerstoff und mit der Zahl der Valenzelektronen identisch, und die Periodenziffer p ist gleich der Summe der abgeschlossenen und angebrochenen Elektronenschalen bezw. Energieniveaus; mit p steigt im allgemeinen auch die räumliche Ausdehnung der Atome bezw. Ionen. In Tabelle 1 verteilen sich die 4 Variablen so, dass innerhalb jeder Einzeltabelle der grossen Tabelle V_A und V_B variiert sind, in der übergeordneten Gesamttabelle p_A und p_B.

Für die Zwecke der Systematik kommt man jedoch mit den genannten vier Grössen noch nicht aus, sondern man hat ausserdem zu berücksichtigen:

1) die Stellung zum nächsten Edelgas bei den Elementen, die 1—4 (beim Bor 5) Stellen vor einem Edelgas stehen. Die Anzahl dieser Stellen ist gleich der Zahl der Elektronen, die zur nächsten Edelgaskonfiguration fehlen; diese Elemente werden im folgenden mit dem Symbol „—8“ (bezw. bei H „—2“) bezeichnet, um anzudeuten, dass bei ihnen die Auffüllung der äusseren Elektronenschale auf 8 bezw. 2 Elektronen „angestrebt“ wird;

2) bei sämtlichen übrigen Elementen die Zahl der Aussenelektronen des „Atomrumpfes“, d. h. der Elektronenschale, die von aussen nach innen auf die Valenzelektronen folgt. Diese Zahlen sind bei den Folgeelementen von He 2, von Ne, Ar, Kr, Xe, Rn 8, von Cu, Ag, Au 18; diese Elemente bezeichnen wir mit den Symbolen „2“, „8“ bezw. „18“. Von Sc, Y, La ab treten Übergangselemente „Ü“ auf, bei denen sich die zweite Elektronenschale von einer 8- zu einer 18-Schale umbildet; bei den seltenen Erden, die mit „8“ bezeichnet werden, findet die Auffüllung der N-Schale von 18 auf 32 Elektronen statt, während bekanntlich in der O-Schale unveränderlich 8 Elektronen auftreten. Um alle diese Grössen in der Gesamttabelle berücksichtigen zu können, werden in der längs der Abszisse wie längs der Ordinate aufgeführten Elementenreihe die Stellen von den Elementen C, Si, Ge, Sn, Pb markiert, sowie alle Stellen, an denen in der Bohrschen Tabelle der Atome Umordnungen in den Elektronenschalen beginnen bezw. abgeschlossen sind. Von diesen Stellen aus werden Parallelen zu Abszisse und Ordinate gezogen, so dass zu der durch die Stellung der Edelgase bedingten Teilung in 49 Teiltabellen eine Unterteilung der letzteren in 441 Felder tritt, die aus der Zeichnung (Tab. 2) ohne weiteres ersichtlich ist.

TABLE 2



b) Schlüsse aus der Tabelle des Periodischen Systems der Verbindungen

Die wichtigste Tatsache, die sich aus der Gesamttabelle (Tab. 1 u. 2) ergibt, ist nun die, dass in allen Teiltabellen die Verbindungen mit gleicher Bindungsart[1] an entsprechenden Stellen liegen und dass diese Lage ziemlich eindeutig mit der Zahl der Valenzelektronen beider Partner zusammenhängt. Dies ist natürlich die Folge der Tatsache, dass im Periodischen System der Atome die Stellung der Elemente durch die Elektronenverteilungszahlen und insbesondere die Zahl der Aussenelektronen bestimmt ist.

1) Die Salze, d. h. Stoffe mit Ionenbindung, treten stets und nur in den Feldern mit einem „—2" bezw. „—8" auf: 2/—2, 8/—2, Ü/—2, 18/—2, 2/—8, 8/—8, Ü/—8, 18/—8, 8/—8, d. h. nur dort, wo Elemente, die 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen, mit Elementen verbunden sind, die nicht 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen. Diese Felder liegen in den rechten oberen und den linken unteren Ecken sowie längs der rechten und der unteren Seite der Teiltabellen. Sicher bekannt sind Salze nur mit einfach und doppelt geladenen Anionen.

2) Atommoleküle treten fast nur in den Feldern —2/—2 (nur H_2), —2/—8 und —8/—8, d. h. bei solchen Verbindungen von zwei Elementen auf, in denen beide 1—4 (Ausnahme B mit 5) Stellen vor einem Edelgas stehen und die Elektronenzahl pro Atom mindestens 4 beträgt, bei H-Verbindungen ist die Zahl der H-Atome abzuziehen. In Tab. 2 liegen die Atommoleküle stets in den rechten unteren Ecken der sämtlichen Teiltabellen. Vereinzelt ist auch die Kombination Ü/—8 bekannt, so bei $TiCl_4$, $MoCl_6$, Mn_2O_7, OsO_4, OsF_8.

3) Diamantartige Stoffe[2] vom Typ AB können auftreten, wenn die Elektronensumme für 2 Atome gerade 8 beträgt und wenn ein Partner 1—6 Stellen vor einem Edelgas, der andere Partner 4—7 Stellen vor dem Edelgas steht, d. h. nur in den Feldern 2/—8, 8/—8, 18/—8; neuerdings wurde auch der Fall Ü/—8 beobachtet (MnS).[3] Diese Stoffe liegen in den Teiltabellen stets rechts unten auf einer Diagonale desjenigen Quadrates, das die Verbindungen der Elemente bildet, die 1—7 Stellen vor den Edelgasen liegen. Da es an einem einfachen Kriterium zur Unterscheidung von diamantartigen Verbindungen und Salzen fehlt und da wahrscheinlich nicht nur Stoffe vom Typ AB ($m = n$), sondern auch solche vom Typ A_mB_n als diamantartige Stoffe anzusprechen sind, z. B., SiO_2, ist die Stellung und

[1] Über die Einteilung der chemischen Verbindungen in verschiedene Stoffklassen nach der Bindungsart vgl. H. G. Grimm, Chemiker-Kalender 1925, Bd. 1, S. 44; Zeit. f. Elektrochemie **34**, 430 (1928); Naturwiss. **17**, 535, 557 (1929); Handbuch der Physik **24**, Kap. 6 (1927); 2. Aufl., 24_2 (1933).

[2] H. G. Grimm und A. Sommerfeld, Zeit. f. Physik **36**, 36 (1926). M. L. Huggins, Phys. Rev. **27**, 286 (1926). V. M. Goldschmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1287 (1927).

[3] H. Schnaase, Naturwiss. **20**, 640 (1932); Zeit. f. phys. Chemie (B) **20**, 89 (1932).

Abgrenzung dieser Stoffe heute noch schwieriger und unsicherer als bei den anderen Stoffklassen.

4) Metallische Verbindungen bilden weitaus den grössten Teil aller Verbindungen, und zwar offenbar, weil es viel mehr Elemente mit weniger als 4 Valenzelektronen gibt als solche mit 4—7 und weil zum Zustandekommen der „metallischen" Bindung im Durchschnitt pro Atom weniger als 4 Valenzelektronen vorhanden sein müssen. Die Metalle liegen dementsprechend an den linken oberen Ecken der Teiltabellen und erstrecken sich mit zunehmender Periodenlänge immer weiter in die Teiltabelle hinein. Die Felder, in denen die metallischen Stoffe liegen, tragen die Bezeichnungen 2/2, 2/8, 2/8 2/Ü, 2/18; 8/8, 8/8, 8/Ü, 8/18, 8/8, 8/Ü, 8/18, Ü/Ü, Ü/18, 18/18, d. h. nur Bezeichnungen ohne „—2" bezw. „—8".[1] Es ist noch nicht bekannt, aber zu erwarten, dass man innerhalb der grossen Stoffklasse der Metalle den grossen Unterschieden der Elektronen-Verhältnisse entsprechende weitere Unterteilungen wird vornehmen müssen, so wie sie durch die Einzelfelder in Tab. 2 angedeutet sind.

5) Stoffe mit van der Waalsscher Bindung liegen nur bei den 6 Edelgasen in kondensiertem Zustand vor. Wenn derartige Bindungen bei kondensierten Nichtmetallmolekülen oder in Schichtengittern auftreten, handelt es sich um Verbindungen mit zwei Bindungsarten.

6) Stoffe mit zwei Bindungsarten. Es ist sehr bemerkenswert, dass auch Stoffe mit zwei Bindungsarten, wie sie namentlich in den Schichtengittern vorliegen, ebenfalls an entsprechenden Stellen der Teiltabellen liegen und zwar namentlich in Feldern —8/Ü, d. h. in den grossen Perioden bei den Triadenelementen und ihren Vorgängern, wenn diese sich mit Elementen verbinden, die eine oder mehrere Stellen vor einem Edelgas stehen.

Die bisherigen Ergebnisse sind in Tab. 3 nochmals zusammengefasst.

TABELLE 3

Stoffklasse	Kombination von	Bedeutung der üblichen chemischen Valenzzahl
1. Salze	—2, —8 mit 2, 8, Ü, 8, 18	Valenzzahl = Zahl aufgenommener bzw. abgegebener Elektronen
2. Atommoleküle . . .	—2, —8 mit —2, —8	Valenzzahl = Zahl der Atombindungen
3. Diamantartige Stoffe	—8 mit 2, 8, 18	Valenzzahl = Zahl der Elektronen, die mit anderen gepaart sind
4. Metalle	2, 8, 8, Ü, 18 mit 2, 8, 8, Ü, 18	Keine einfache Bedeutung
5. Edelgase	2, 8	Valenzzahl 0

[1] Metallische „Einlagerungsverbindungen", zu denen, z. B., die Legierungen mit Wasserstoff, Kohlenstoff usw. gehören, finden sich jedoch in den Feldern Ü/—2 und Ü/—8. Vgl. G. Hägg, Zeit. f. phys. Chemie (B) **6**, 221 (1829); **12**, 33 (1931).

Die Tabelle zeigt zugleich, dass die chemischen Valenzzahlen, die bei Metallen bekanntlich versagen, offenbar nur dann eine einfache physikalische Bedeutung haben, wenn mindestens einer der Verbindungspartner 1—4 Stellen vor einem Edelgas steht. Dieser Befund berührt sich eng mit der kürzlich von Zintl[1] gefundenen Tatsache, dass alle und nur die Elemente, die 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen, „Anionenbildner" sind (wobei der Begriff des „Anions" etwas erweitert wurde), und dass nur in den Verbindungen, die solche Elemente als einen Partner enthalten, „nichtmetallische" Strukturen wie die des NaCl, CaF_2, ZnS u. a. auftreten. Bekanntlich zeichnen sich die fraglichen Elemente nach einer Regel von Paneth[2] auch durch die Fähigkeit zur Bildung flüchtiger Hydride aus.

Einige weitere Gesetzmässigkeiten werden besonders deutlich erkennbar, wenn man das Periodische System der A_mB_n-Verbindungen dadurch vereinfacht, dass man die Übergangselemente und diejenigen der seltenen Erden weglässt. Man trägt dann zweckmässigerweise in eine Tabelle die Elemente ein, die 1—7 Stellen vor einem Edelgas stehen (Tab. 4), in eine zweite diejenigen, die 1—4 Stellen vor und 1—3 Stellen nach einem Edelgas stehen (Tab. 5) und legt im übrigen diese beiden Tabellen wie Tab. 1 an, jedoch mit dem Unterschied, dass jeweils nur die Hälften der quadratischen Einzeltabellen ausgefüllt werden. Diese vereinfachten Tabellen zeigen, neben den bereits geschilderten Gesetzmässigkeiten, deutlich den Einfluss der Deformationsverhältnisse auf die Bindungsart, der von Fajans u. Joos[3] in verschiedene Regeln zusammengefasst wurde. Noch deutlicher kommen diese Zusammenhänge zum Ausdruck, wenn man die in Tab. 6 zusammengestellten Extremfälle betrachtet.

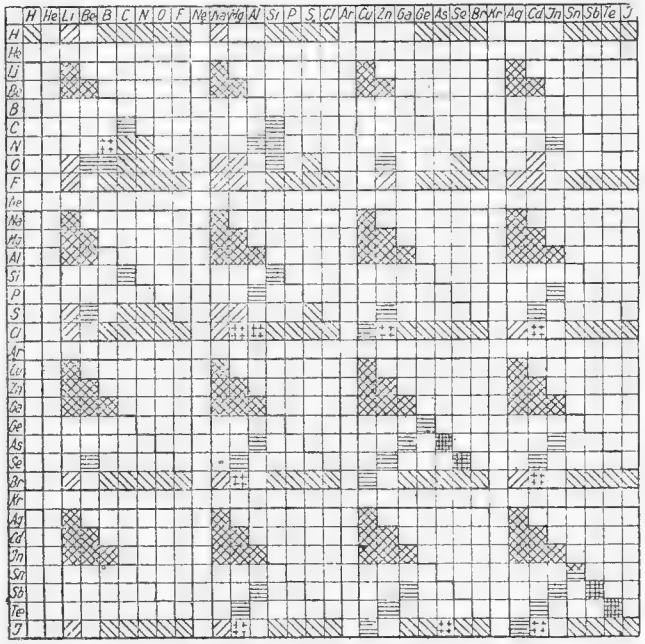
In Tabelle 6*a* sind die am stärksten deformierenden kleinen „Kationen" mit 18 Aussenelektronen Cu, Zn, Ga kombiniert mit den stärkst deformierbaren grossen „Anionen" Sn, Sb, Te, J, und man sieht, dass keine dieser Verbindungen im Zustand der Ionenverbindungen auftritt, sondern dass in allen Fällen die Deformation des Anions zum diamantartigen Stoff bezw. zum Atommolekül führt. In dieser Tabelle ist daher der Bereich der Stoffe mit Atombindung, der Atommoleküle, der Schichtengitter, der diamantartigen Stoffe besonders gross, der der Salze besonders klein, nämlich Null. Geht man in Tab. 6*b* zu den Verbindungen der zwar sehr kleinen aber offenbar weniger stark deformierenden Kationen mit 2 Aussenelektronen der 2. Periode über, dann sieht man ein Salz, das LiJ, auftauchen. Der Bereich der Salze wächst dann allmählich in den Figuren 6*c*, 6*d*, bis er

[1] E. Zintl u. H. Kaiser. Zeit. anorgan. allg. Chemie **211**, 113 (1933). E. Zintl u. E. Husemann, Zeit. phys. Chemie (B) **21**, 138 (1933).

[2] F. Paneth, Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1710 (1920).

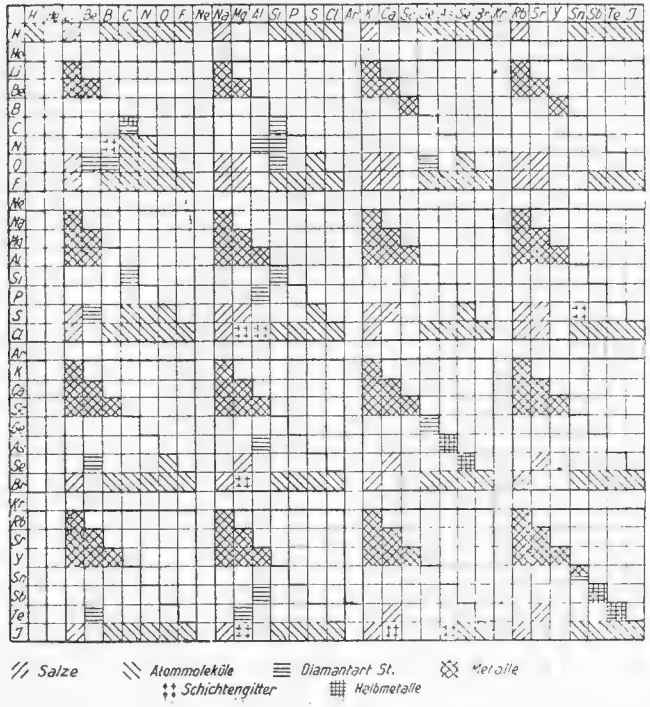
[3] K. Fajans u. G. Joos, Zeit. f. Physik **23**, 1 (1824). Vgl. auch H. G. Grimm u. H. Wolff, Festschrift zum 60. Geburtstag A. Sommerfelds, Leipzig, 1928, S. 173; H. G. Grimm, Naturwiss. **17**, 535 (1929).

TABELLE 4.



Zeichenerklärung siehe Tabelle 5.

TABELLE 5.



in 6*f* besonders gross geworden ist, denn in dieser Tabelle sind grosse wenig deformierende Kationen der 5. Periode mit 8 Aussenelektronen kombiniert mit den kleinen weniger stark deformierbaren Anionen der 2. Periode. In Tabelle 6*e* sind die kleinsten „Kationen" mit den kleinsten „Anionen", in der Tabelle 6*c* die grössten Kationen mit den grössten Anionen kombiniert. Bei diesen Tabellen liegen die Grenzen, den Deformationsregeln entsprechend, zwischen den Extremfällen der Tabellen 6*a* und 6*f*.

Die bisherigen Ergebnisse über das Periodische System der Verbindungen lassen sich somit, wenn man zunächst alle Komplikationen beiseite lässt, die durch das Auftreten der Übergangselemente, derjenigen der seltenen Erden, der verschiedenen Valenzstufen etc. entstehen, in das allgemeine Schema der Tabelle 7 zusammendrängen.

TABELLE 6.

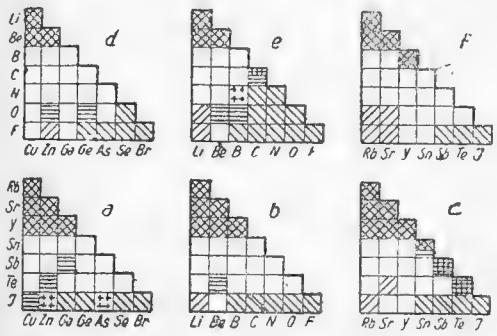
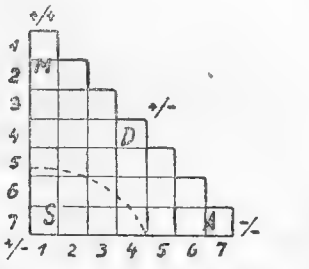


TABELLE 7.



Aus diesem Schema ist folgendes zu ersehen:

In allen bekannten Fällen liegen bei den Kombinationen von Atomen mit 1 bis 3 Valenzelektronen Metalle (*M*) vor, bei den meisten Kombinationen von Atomen mit 5 (4) bis 7 Valenzelektronen Atommoleküle (*A*). In den Fällen, in denen in A_mB_n die Summe der Valenzelektronen von A und B gleich $8n$ ist, liegen im allgemeinen diamantartige Stoffe oder Salze, in einzelnen Fällen, z. B., bei CO_2, CCl_4, PCl_5, SO_3, auch Atommoleküle vor. Der wirkliche Bereich der verschiedenen Stoffklassen *S*, *M* und *D* hängt jedoch ganz von der Periodenziffer und damit von der Grösse, Wertigkeit und den Deformationseigenschaften beider Partner ab und verschiebt sich von Dreieck zu Dreieck in Tab. 8 und 9. So wurde bereits gezeigt, dass der im Schema punktiert gezeichnete Bereich der Salze im Extremfall ganz verschwindet. So ist fernerhin festzustellen, dass der Bereich der Metalle mit wachsender Periodenziffer von A und B sich vergrössert und in den Bereich der *D*- und *A*-Verbindungen übergreift (z. B., System Bi-Te). Umgekehrt greifen bei niedriger Periodenziffer von A und B die Atommoleküle nicht nur in den Bereich der Salze (BF_3), sondern auch in den der *D*-Stoffe über (z. B., CO_2).

c) Räumliche Darstellungen

Um die offensichtlich vorhandenen Gesetzmässigkeiten noch deutlicher hervortreten zu lassen, kann man die Teiltabellen zu räumlichen Anordnungen mit je drei Variablen zusammenfassen, z. B., zu einer Raumtabelle mit den Variablen V_A, V_B und p_B bezw. V_A, V_B, p_A. Man erhält die erstere, wenn man die je 6 zweidimensionalen Teiltabellen der Tabelle 2 mit gleichen p_A von oben nach unten übereinander legt und zwar derart, dass die unteren Kanten zur Deckung kommen (Vergleich der B-Atome, Anionen-Vergleich). In dieser Anordnung liegen, wie man leicht sieht, alle Atommoleküle, alle Salze und alle diamantartigen Stoffe übereinander; von oben nach unten wächst die Periodenziffer und damit die Grösse des B-Atoms (bei den Salzen des Anions).

Die zweite Anordnung erhält man, wenn man die je 6 Teiltabellen mit gleichem p_B von links nach rechts aufeinanderschichtet, derart, dass stets die linken Kanten aufeinander zu liegen kommen (Vergleich der A-Atome, Kationen-Vergleich). In dieser Anordnung liegen die Metallverbindungen, sowie die Salze übereinander; von oben nach unten wächst die Periodenziffer und damit die Grösse des A-Atoms (des Kations).

Beide Anordnungen bestehen aus 6 aneinandergereihten 3-dimensionalen Tabellen. Sie lassen sich in einem Modell unterbringen, wenn man die 6 Teiltabellen mit gleichem p_A (oder p_B) verschieblich anordnet, so dass man je nach Bedarf die Verbindungen mit Elementen, die eine bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen, zur Deckung bringen kann (B-Atom, Anionen-Vergleich), oder die übrigen Verbindungen mit den Elementen, die auf die Edelgase folgen (A-Atom, Kationen-Vergleich). Eine Vorstellung dieses Modells gibt Abbildung Fig. 1, in der eine mittlere Stellung gezeigt wird, aus der durch Verschieben der einzelnen Flächen leicht die beiden geschilderten Anordnungen hervorgehen.

Diese „Normalstellung" entsteht auch, wenn man an die Thomsen-Bohrsche Tabelle der Atome auf einer dritten Achse sämtliche 92 Elemente anfügt und in die Raumtabelle die Kombinationen einträgt. Stellt man 6 Raumtabellen nicht neben- sondern übereinander, dann kann man entweder die Salze oder die Nichtmetallmoleküle oder die Metalle übereinanderstellen und in einem einzigen Raumkörper vereinigen. Die räumlichen Modelle lassen erkennen, dass zwischen den verschiedenen Stoffklassen Grenzflächen existieren müssen, deren Festlegung Aufgabe der experimentalen Forschung sein wird.

d) Das vorhandene Tatsachenmaterial

Es ist besonders zu betonen, dass unsere Kenntnisse über die Eigenschaften der Verbindungen A_mB_n noch sehr lückenhaft sind, so dass man in zahlreichen Fällen Angaben über die Zugehörigkeit zu einer Stoffklasse nicht machen oder nur auf Grund der Elektronenzahlen und durch Analo-

gieschlüsse aus benachbarten Verbindungen versuchen kann. In weiten Gebieten, so namentlich bei den Verbindungen der Elemente, die drei und vier Stellen vor einem Edelgas stehen, die z. T. als „Halbmetalle" bezeichnet werden,[1] — Carbide, Silicide, Germanide, Nitride, Phosphide, Arsenide usw., — sind unsere Kenntnisse und Untersuchungsmethoden unzureichend.

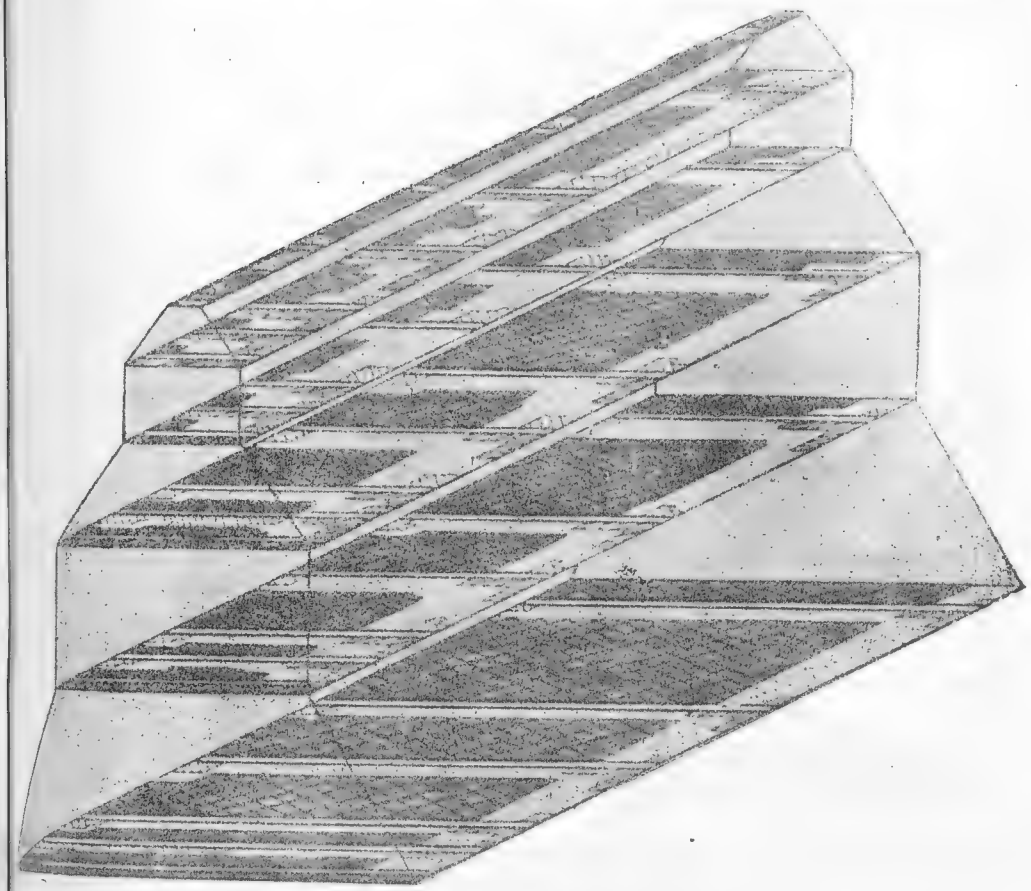


Fig. 1.

Dementsprechend ist in sehr vielen Fällen auch nicht anzugeben, ob zwischen den verschiedenen Stoffklassen scharfe Grenzen vorliegen oder nicht und wo diese Grenzen liegen.

Da zwischen benachbart stehenden Verbindungen häufig grosse Eigenschaftsunterschiede vorliegen, z. B., in den Reihen

[B] [C]	(N_2)	(O_2)		(F_2)
NaF	MgF_2	AlF_3		SiF_4
B_2O_3	CO_2		N_2O_5	
Al_2O_3	SiO_2		P_2O_5,	

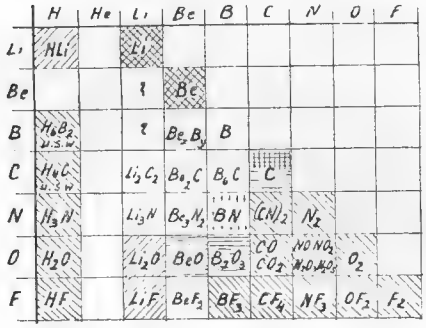
[1] J. D. Bernal, Fortschr. d. techn. Röntgenkunde, Bd. 2, S. 217, Leipzig, 1931.

auf die Ruff,[1] Kossel,[2] Lewis[3] u. a.[4] hingewiesen haben, ist allerdings anzunehmen, dass in vielen Fällen scharfe Grenzen zwischen den fünf Stoffklassen existieren.

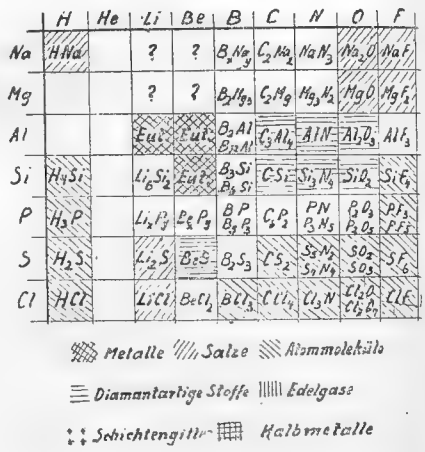
In Tabelle 1 sowie, etwas genauer als dort, in den folgenden Teiltabellen der Gesamttabelle (Tab. 8 *a-c*) ist unter besonderer Mitwirkung von

TABELLE 8.

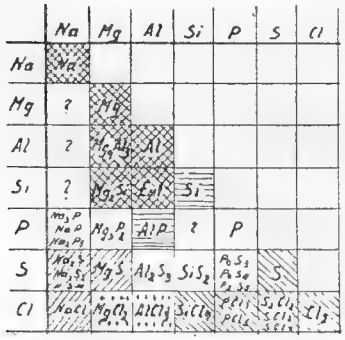
a



b



c



Herrn Dr. H. Wolff versucht worden, für einige Fälle auf Grund der bekannten Tatsachen über den Gittertypus, Gitterabstand, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Leitfähigkeit usw. die einzelnen Verbindungen nach der Bindungsart zu ordnen, und man sieht, dass die so eingeteilten Stoffe fast ausnahmslos innerhalb der durch die Elektronenverteilungszahlen bestimmten Bezirke liegen.

[1] O. Ruff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1223 (1919).

[2] K. Kossel, Ann. d. Physik **49**, 229 (1916).

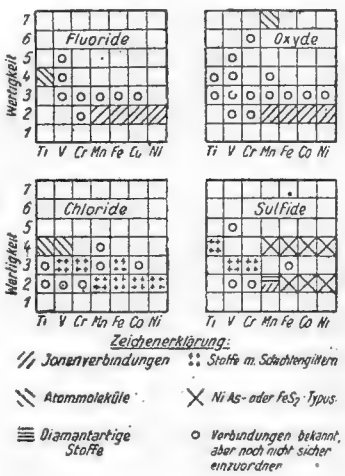
[3] G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, Braunschweig, 1927, S. 95.

[4] W. Biltz, Zeit. f. phys. Chemie **100**, 52 (1922). W. Biltz u. W. Klemm, Zeit. anorgan. allg. Chemie **152**, 267 (1926). H. G. Grimm, Handbuch der Physik **24**, Kap. 6 (1927); 2. Aufl. (m. H. Wolff), Bd. 24_2, Kap. 6 (1933).

Tab. 9 zeigt ferner an einigen Beispielen den Einfluss des Wertigkeitswechsels, der in Tab. 1 nicht berücksichtigt werden konnte und der in Tab. 8 nur eine geringere Rolle spielt. Es zeigt sich, dass bei verschiedenen Valenzstufen ein und desselben Elementes verschiedene Bindungsarten auftreten können; insbesondere ist festzustellen, dass bei Verbindungen der Übergangselemente, bei welchen die Maximalvalenz betätigt wird, Atombindung bevorzugt ist (z. B. Mn_2O_7, OsO_4, OsF_8, $TiCl_4$).

In bestimmten Fällen weisen auch die verschiedenen allotropen Modifikationen und Aggregatzustände desselben Stoffes verschiedene Bindungsart auf. Besonders häufig ist dieser Fall bei den Elementen festgestellt worden (bei Diamant-Graphit, bei grauem und weissem Zinn, bei den verschiedenen Modifikationen von P, As, Sb); man kennt ihn jedoch auch bei chemischen Verbindungen, z. B., ist AgJ bei gewöhnlicher Temperatur diamantartig, bei höherer Temperatur wahrscheinlich eine Ionenverbindung, als Dampf Atommolekül.

TABELLE 9.



Die Systematik über die Verbindungen A_mB_n lässt sich durch Hinzuziehen von „Pseudoatomen" und komplexen Ionen erheblich erweitern. Als „Pseudoatom" werden hierbei die Radikale des Hydridverschiebungssatzes[1] $-OH$, $-NH_2$, $-CH_3$, $-SH$, $=NH$, $=CH_2$ usw. bezeichnet. Die Komplexionen erlauben eine weitergehende Variation als sie mit Hilfe der Atomionen möglich ist. Insbesondere gibt es unter ihnen eine Anzahl von grossen, wenig deformierbaren Ionen, wie sie unter den Atomionen nicht vorkommen; so $(NO_3)^-$, $(BF_4)^-$, $(ClO_4)^-$, $(MnO_4)^-$, $(CN)^-$, $(CO_3)^{--}$, $(SO_4)^{--}$, $(CrO_4)^{--}$, $(PO_4)^{---}$, $(AsO_4)^{---}$ usw.; andererseits gibt es hochgeladene, aber wenig deformierend wirkende grosse Kationen wie $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, $[Cr(Harnstoff)_6]^{+++}$ usw. Mit Hilfe dieser komplexen Anionen und Kationen ist es, z. B., möglich, den sonst beschränkten Bereich der Ionenverbindungen in Tab. 1 beträchtlich zu erweitern.

II. DIE ENERGETISCHEN VERHÄLTNISSE

Die gefundenen Gesetzmässigkeiten legen die Frage nahe, warum die einzelnen Stoffklassen gerade in der festgestellten Weise mit den Elektronenzahlen zusammenhängen und dementsprechend ganz bestimmte,

[1] H. G. Grimm. Chemiker-Kalender 1925, Bd. 1, S. 63; Zeit. f. Elektrochemie, Bd. **31**, S. 474 (1925); Naturwiss. **17**, S. 535 (1929).

sich immer wiederholende Plätze im Periodischen System der Verbindungen einnehmen, und warum nicht, z. B., auch Stoffe wie die Halogene oder die Metalle als Salze und umgekehrt auftreten können. Um dieser Frage gerecht zu werden, wollen wir die möglichen Fälle von Übergängen zwischen den verschiedenen Bindungsarten diskutieren und, wenn möglich, den Beweis führen, dass der uns bekannte Bindungszustand der Verbindungen der Zustand mit dem kleinsten Inhalt an freier Energie ist. Durch geeignete vorsichtige Schätzungen der Bildungswärmen bezw. der Gitterenergie hypothetischer Verbindungen lässt sich vielfach die Umwandlungswärme aus dem hypothetischen in den existierenden Zustand abschätzen. Wir bezeichnen im folgenden mit Q die Bildungswärmen der Verbindungen A_mB_n aus freien Atomen, die aus den experimentell bestimmten Bildungswärmen aus den Elementen im Normalzustand erhalten werden, indem man die „Atombildungsarbeiten", d. h. die Energien zur Bildung der freien Atome A und B, hinzu addiert.[1]

1. Übergang Atommolekül — Salz und umgekehrt

Die Frage, warum das Element Chlor als Atommolekül (Cl — Cl), das bei tiefen Temperaturen ein Molekülgitter bildet, und nicht etwa als Salz $[Cl^+Cl^-]$ auftritt, wurde bereits von Grimm u. Sommerfeld[2] beantwortet. Wir führen im folgenden in analoger Weise die Rechnung für sämtliche Halogene durch. Die Bildungswärme $Q_{[F^+F^-]}$ des salzartigen Fluors aus Atomen berechnet sich zu:

$$Q_{[F^+F^-]} = U_{[F^+F^-]} - J_F + E_F$$

(U = Gitterenergie des „Salzes" $[F^+F^-]$; J_F = Ionisierungsspannung; E_F = = Elektronenaffinität des Atoms F).

Wir schätzen

$$U_{[F^+F^-]} \sim U_{[NaF]},\ U_{[Cl^+Cl^-]} \sim U_{[KCl]},$$

$$U_{[Br^+Br^-]} \sim U_{[RbBr]},\ U_{[J^+J^-]} \sim U_{[CsJ]}$$

und berechnen dann die beim Übergang $[X^+X^-] \rightarrow (X—X)$ freiwerdende Energie. Die Rechnungen sind in Tab. 10 ausgeführt; die letzte Spalte zeigt, dass bei den Halogenen F_2, Cl_2, Br_2 die Herstellung des salzartigen Zustandes grosse Energiemengen erfordern würde, dass jedoch beim Jod hierzu ein nur verhältnismässig geringer Energiebetrag genügen müsste.

Die umgekehrte Frage, warum Stoffe wie die Alkalihalogenide nicht als Atommoleküle vorliegen, lässt sich ähnlich beantworten. Wir machen dabei Gebrauch von der Tatsache, dass zur Überführung der Halogene in den Zustand einatomiger Gase etwa die gleichen Energien notwendig sind

[1] Näheres über die im folgenden verwendeten Energiegrössen siehe im Artikel „Atomchemie" von H. G. Grimm u. H. Wolff. Handbuch der Physik, Bd. 24_2, 2 Aufl., Berlin, 1933, Tab. 2, 12, 15, 32, 66.

[2] H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, Zeit. f. Physik **36**, 36 (1926).

TABELLE 10

Halogen	$U_{[X^+X^-]} - J_X + E_X = Q'_{[X^+X^-]}$	$Q'_{[X\text{-}X]}$	$Q'_{(X\text{-}X)} - Q'_{[X^+X^-]}$
(F_2) . . .	$\sim 213—397 + 95 = \sim -89$	67	~ 156
(Cl_2) . . .	$\sim 165—300 + 86 = \sim -49$	57	~ 106
(Br_2) . . .	$\sim 153—282 + 81 = \sim -48$	45	~ 93
(J_2) . . .	$\sim 139—185 + 74 = \sim +28$	36	~ 8

wie bei den Alkalimetallen, und schätzen die Spaltungsarbeiten der hypothetischen Atommoleküle (NaF), (KCl), (RbBr), (CsJ) als Mittelwerte der Atombildungsarbeiten der entsprechenden Halogenmoleküle und Alkalimetalle. Damit lassen sich nach Tab. 11 die Umwandlungswärmen (M—X) $\rightarrow [M^+X^-]$ berechnen, die, wie man sieht, alle stark positiv ausfallen.

TABELLE 11

Stoff	$U_{[MX]} - J_M + E_X = Q'_{[M^+X^-]}$	$Q'_{[M\text{-}X]}$ geschätzt	$Q'_{[M^+X^-]} - Q'_{[M\text{-}X]}$
NaF	213—118 + 95 = 190	+ 64	126
KCl	165—100 + 86 = 151	+ 55	96
RbBr . . .	153— 96 + 81 = 138	+ 53	85
CsJ	139— 90 + 74 = 123	+ 50	73

Der Vergleich von Tab. 10 mit Tab. 11 zeigt, dass es lediglich auf die Werte für die Ionisierungsarbeit J ankommt, die bei den Halogenen von 397 auf 185, bei den Alkaliatomen von 118 auf 90 sinken. Die leichtere Ablösbarkeit der *s*-Elektronen der Alkaliatome im Gegensatz zu den *p*-Elektronen der Halogene bedingt also letzten Endes die Verschiedenheit des Bindungscharakters bei Salzen und Atommolekülen.

2. Übergang Ionenverbindung — diamantartiger Stoff und umgekehrt

Wir vergleichen NaCl und CuCl und setzen in erster Annäherung wegen der Ähnlichkeit der Feldwirkungen von Na^+ und Cu^+ die Atombildungswärme von $[Cu^+Cl^-]$ gleich der von $[Na^+Cl^-]$, ebenso die von $[NaCl]_D$ gleich der von $[CuCl]_D$; der Index D bezeichnet die Bindungsart der diamantartigen Stoffe. In ähnlicher Weise wie oben ergibt sich im Einklang mit den Tatsachen:

$$[NaCl]_D \rightarrow [Na^+Cl^-] + \sim 22$$
$$Cu^+Cl^-] \rightarrow [CuCl]_D + \sim 44$$

3. Übergang diamantartiger Stoff—Atommolekül und umgekehrt

Die Spaltungsarbeit eines Moleküls ($C \equiv C$) lässt sich durch Extrapolation der Spaltungsarbeiten der 1—3-fachen C-Bindungen zu etwa 200 kg cal schätzen. Mit der Atombildungsarbeit des Diamanten von 150 kgcal[1] ergibt sich

$$(C \equiv C) \rightarrow 2[C]_D + \sim 100 \text{ kgcal.}$$

Andererseits ergibt sich die Umlagerung eines quarzartig gebauten $[CO_2]$ zu dem Atommolekül als stark exotherm:

$$[CO_2]_D \rightarrow (CO_2) + 58 \text{ kgcal.}$$

Dabei wurde die C—O-Bindung im $[CO_2]_D$ gleich der in den Äthern gesetzt.

4. Übergang Metall—Atommolekül und umgekehrt

Bei einer Anzahl von Metallen kennen wir aus spektroskopischen Daten die Moleküle M_2 und ihre Dissoziationsarbeiten.[2]

Die zu ermittelnde Wärmetönung Q des Vorgangs

$$(M_2) \rightarrow 2[M] + Q$$

ist gleich $2S - D$, wenn S die Sublimationswärme des Metalls, D die Dissoziationsarbeit des Moleküls M_2 in normale Atome ist.

TABELLE 12

M	$2S$	D	Q'
Li	92	26	66
Na	60	18	42
K	53	12	45

Tab. 12 gibt die Daten bei einer Anzahl von Metallen, aus denen man ersieht, dass der existierende „metallische" Zustand vor dem Zustand zweiatomiger Atommoleküle energetisch bevorzugt ist.

Für die Schätzung der Umlagerungsenergie eines hypothetischen Metalls in ein existierendes Atommolekül, z. B. eines Bi-artigen [N] in (N_2), fehlen die Unterlagen.

5. und 6. Umlagerungen Metall — Salz, Metall — diamantartiger Stoff und umgekehrt

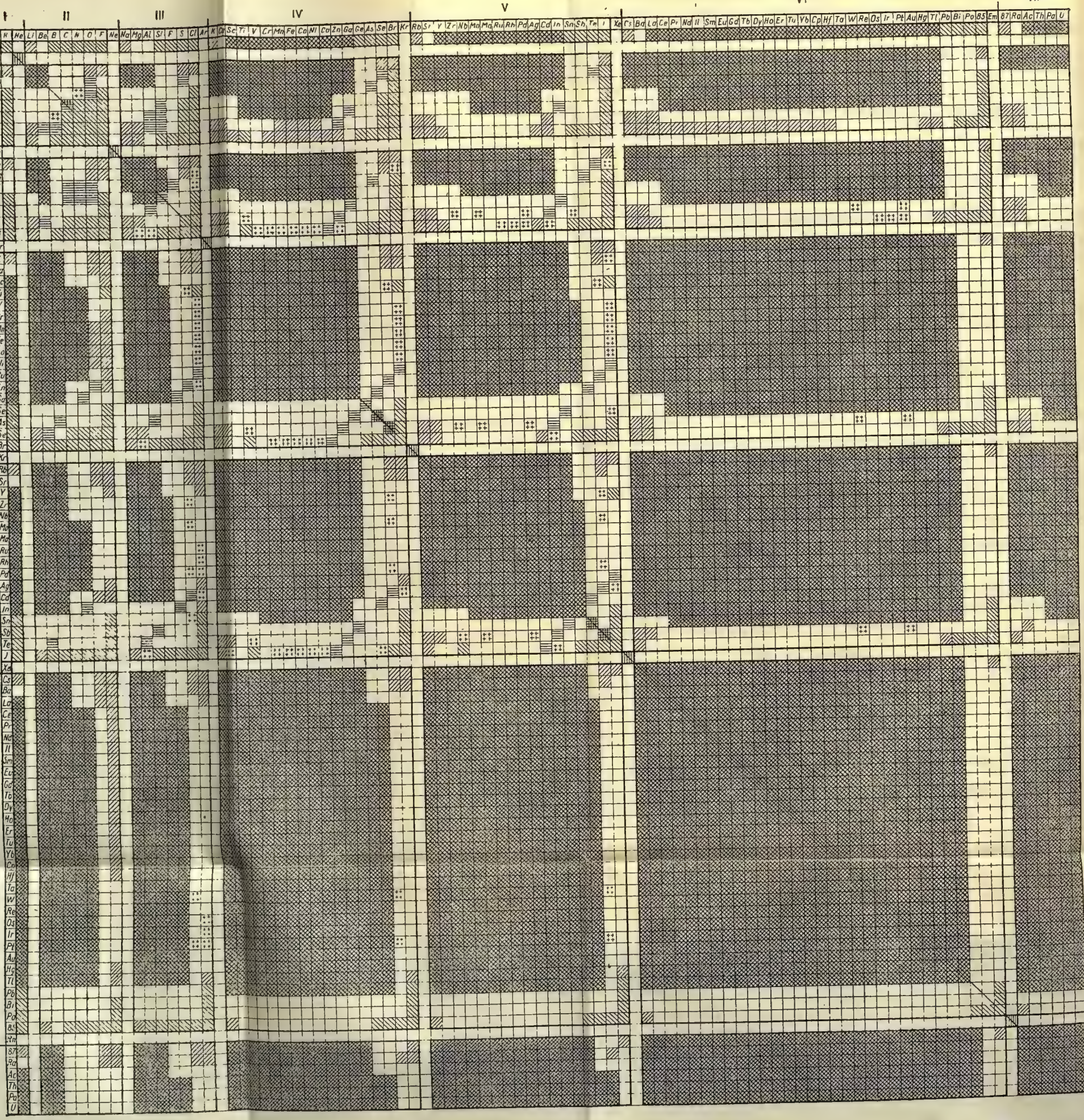
Auch für diese Umlagerungen sind plausible Schätzungen vorläufig kaum möglich. Zur Kennzeichnung der etwa möglichen Fragestellungen seien eine Anzahl von Umlagerungen hier zusammengestellt:

$$[Li^+Li^-] \rightarrow [Li]_{met}$$
$$[Si]_{met} \rightarrow [Si]_D$$
$$[Pb]_D \rightarrow [Pb]_{met}$$
$$[Ti]_D \rightarrow [Ti]_{met}$$
$$[TiC]_D \rightarrow [TiC]_{met}$$

[1] K. Fajans, Zeit. f. Elektrochemie **31**, 63 (1925); G. B. Kistiakowsky u. H. Gerschinowitz, Journ. of chem. Phys. **1**, 432 (1933).

[2] Zusammenstellung der Daten: W. Weizel, Phys. Zeit. **34**, 425 (1933); W. Finkelburg, Phys. Zeit. **34**, 529 (1933).

ТАБЛИЦА 1


I
II
III
IV
V
VI
VII
Солн
Атомные молекулы
Алмазоподобн. вещества
Металлы
Редкие газы
Слоистая решетка
Полуметаллы
p_A
V_A
V_B
p_B

Г. Г. Гримм

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ A_mB_n

В настоящей работе имеется в виду приступить к составлению возможно более наглядной и полной систематики простых химических соединений типа A_mB_n на основе современного состояния знаний о строении атомов, молекул и кристаллов. Цель, преследуемая подобной систематикою, состоит в более глубоком выяснении связи между строением отдельных атомов — как они изучаются в спектроскопии — и строением и свойствами простых химических соединений.

I. СИСТЕМАТИКА СОЕДИНЕНИЙ A_mB_n

а) Описание таблицы периодической системы соединений

Обзор соединений типа A_mB_n можно дать, поместив в таблице под ряд все 92 элемента как по оси абсцисс, так и по оси ординат, а в клетки таблицы — соединения A_mB_n (где A и B — два различных элемента) таким образом, что написанные вверху элементы помещают в формуле соединения на первом месте (атомы A), а написанные слева (вертикально) — на втором месте (атомы B).

Полученная таким образом таблица (табл. 1) распадается на 49 частных таблиц, в каждой из которых комбинируются друг с другом элементы двух периодов системы. Так как соединение X_mY_n тождественно с Y_nX_m, то каждое соединение встречается в таблицах дважды: это необходимо для выводимых в последующем заключений. Общая таблица в целом отражает более ярко, иногда несколько иначе, особенности периодической системы атомов и конденсированных элементов, так как обе составные части соединения влияют на свойства этого продукта. Химические элементы в том виде, как они приводятся в обычной таблице периодической системы, представляют в общей таблице соединения A_mB_n лишь частный случай, когда $A = B$. Общее число сочетаний A_mB_n легко найти простым расчетом: оно равно

$$\frac{86^2}{2} + 6 + \frac{86}{2} = 3747.$$

В качестве переменных в эту таблицу входят нумера групп v_A и v_B и нумера периодов p_A и p_B, причем показатели относятся к соответствен-

ному атому соединения A_mB_n. В общем нумера групп v тождественны с наивысшей валентностью по кислороду и с числом валентных электронов, а нумера периодов равны сумме заполненных и неполных электронных оболочек атома или уровней энергии. С увеличением p увеличивается в общем также и пространственная протяженность атомов и ионов. В табл. 1 указанные выше четыре переменных распределяются таким образом, что в каждой частичной таблице изменяются v_A и v_B, а в общей таблице p_A и p_B. Для целей систематики эти четыре переменных представляются, однако, недостаточными и приходится кроме того учитывать:

1) Положение по отношению к ближайшему редкому газу у тех элементов, которые находятся на первом-четвертом (бор на пятом) месте перед редким газом. Число этих мест равно числу внешних электронов атома, недостающих до числа внешних электронов атома ближайшего редкого газа. Эти элементы обозначаются в дальнейшем числом „—8“ (у H „—2“), показывающим, что в них имеется „стремление“ довести число электронов во внешней оболочке до 8 (у H до 2).

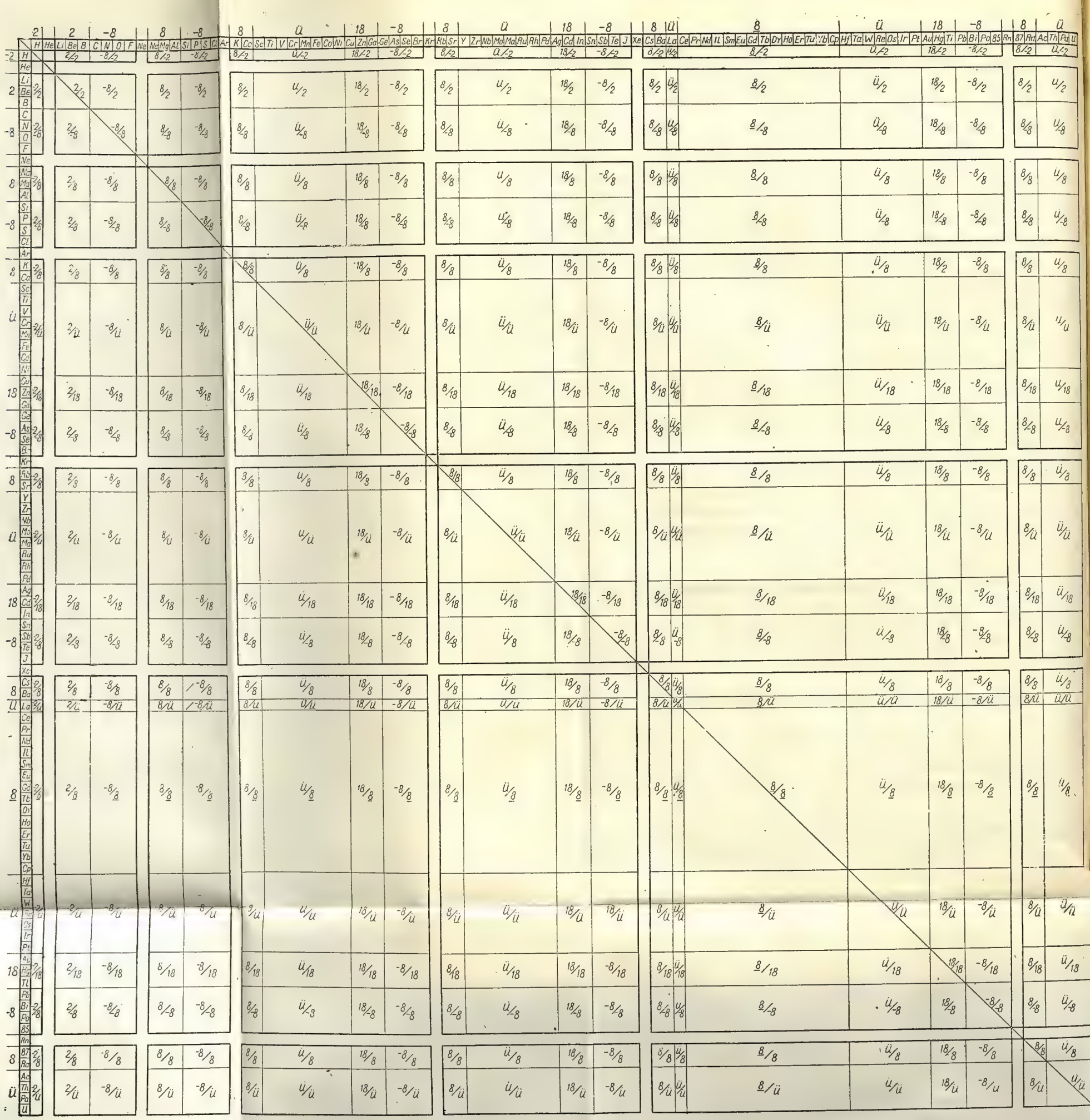
2) Все прочие элементы даются числом внешних электронов оболочки, которая следует непосредственно за валентными электронами в направлении к ядру. Числа эти следующие: для He 2, для Ne, Ar, Kr, Xe, Rn 8, для Cu, Ag, Cu 18; эти элементы имеют обозначения „2“, „8“, „18“. Начиная с Sc, Y, La, мы встречаемся с переходными элементами (обозначение „Ü“), у которых вторая электронная оболочка с 8 электронами преобразуется в оболочку с 18 электронами; у редкоземельных элементов, обозначаемых „8“, в *N* оболочке число электронов с 18 увеличивается до 32, тогда как в *O* оболочке, как известно, всюду остается 8 электронов. Для того чтобы принять во внимание все это в общей таблице, в ряду элементов, нанесенных как по оси абсцисс, так и по оси ординат, особо отмечаются места элементов C, Si, Ge, Sn, Pb, а также все места, в которых в таблице атомов по Бору начинаются или заканчиваются перегруппировки в электронных оболочках. Из этих мест проводятся затем параллели к оси абсцисс и к оси ординат, так что к подразделению на 49 частичных таблиц, обусловленному положением редких газов, присоединяется подразделение этих частичных таблиц на 441 клетку, как показывает табл. 2.

б) Выводы из таблицы периодической системы соединений

Важнейшим фактом, вытекающим из общей таблицы (табл. 1, и 2), является то, что во всех частичных таблицах соединения с одинаковым характером связи[1] расположены в соответственных местах и что это положение связано довольно

[1] О классификации химических соединений по характеру связи см. H. G. Grimm, Chemiker-Kalender, 1925, т. I, стр. 44; Zeit. Elektrochemie **34**, 430 (1928); Naturwiss. **17**, 535. 557 (1929); Handbuch der Physik **24**, гл. 6 (1927); 2 изд., **24** (2) (1933).

ТАБЛИЦА 2



однозначно с числом валентных электронов обоих атомов соединения. Это — естественное следствие того факта, что в периодической системе атомов положение элементов определяется числами распределения электронов и в особенности числом внешних электронов.

1) Соли, т. е. вещества с ионной связью, находим всегда лишь в клетках с „—2“ или „—8“: 2/—2, 8/—2, Ü/—2, 18/—2, 2/—8, 8/—8, Ü/—8, 18/—8, 8/—8, т. е. только там, где элементы, расположенные на первом-четвертом местах перед редким газом, соединены с элементами, не стоящими на первом-четвертом местах перед редким газом. Эти клетки расположены в правых верхних углах и в левых нижних углах, а также вдоль правой и нижней стороны частичных таблиц. Несомненны лишь соли, анионы которых несут либо простые, либо двойные заряды.

2) Молекулы, состоящие из атомов, находим почти исключительно в клетках —2/—2 (только H_2), —2/—8 и —8/—8, т. е. в таких соединениях двух элементов, в которых оба элемента расположены на первом-четвертом местах перед редким газом (исключение — бор, стоящий на пятом месте) и число внешних электронов атома равно по меньшей мере 4; у соединений водорода необходимо отнять число атомов последнего. В табл. 2 атомные молекулы расположены во всех частичных таблицах всюду в правых нижних углах. Известны и единичные соединения типа Ü/8, как $TiCl_4$, $MoCl_6$, Mn_2O_7, OsO_4, OsF_8.

3) Алмазоподобные вещества[1] типа AB бывают в тех случаях, когда сумма внешних электронов двух атомов равна как раз 8 и когда один из атомов находится на первом-четвертом месте перед редким газом, а второй — на четвертом-седьмом месте, т. е. только в клетках 2/—8, 8/—8, 18/—8; в самое последнее время наблюдался также и случай Ü/—8 (MnS).[2] В частичных таблицах эти вещества находятся всегда внизу с правой стороны на диагонали квадрата, образуемого соединениями элементов, расположенных на первом-седьмом местах перед редким газом. В виду отсутствия простого критерия для различения алмазоподобных соединений и солей, а также того обстоятельства, что алмазоподобными вероятно следует считать не только вещества типа AB ($m = n$), но и вещества типа A_mB_n, как напр. SiO_2, уточнение положения и пределов распространения таких веществ представляется в настоящее время делом еще более затруднительным и ненадежным, чем у других классов веществ.

4) Интерметаллические соединения образуют значительное большинство всех соединений, и не только потому, что элементов с числом валентных электронов меньше четырех имеется гораздо больше чем элементов с 4—7-валентными электронами, но и потому, что для получения „металлической“ связи необходимо в среднем менее четырех

[1] H. G. Grimm und A. Sommerfeld. Zeit. Physik **36**, 36 (1926); M. L. Huggins. Phys. Rev. **27**, 286 (1926); V. M. Goldschmidt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1287 (1927).

[2] H. Schnaase, Naturwiss. **20**, 640 (1932); Zeit. phys. Chemie. (B) **20**, 89 (1933).

валентных электронов на атом. В соответствии с этим металлы в частичных таблицах расположены в верхних левых углах и с увеличением длины периода распространяются все шире в частичной таблице. Клетки, в которых находятся металлические вещества, отвечают обозначениям 2/2, 2/8, 2/$\underline{8}$, 2/Ü, 2/18; 8/8, 8/$\underline{8}$, 8/Ü, 8/18, $\underline{8}$/$\underline{8}$, $\underline{8}$/Ü, $\underline{8}$/18, Ü/Ü, Ü/18, 18/18, т. е. обозначениям, в которые не входят ни „—2“, ни „—8“.[1] Пока еще не известно, но следует ожидать, что в пределах обширного класса металлов придется, соответственно значительным различиям в электронных соотношениях, ввести еще дальнейшие подразделения, как они намечены отдельными клетками в частичной табл. 2.

5) Вещества с фан дер Ваальсовской связью имеются лишь у редких газов в конденсированном состоянии. Когда подобные связи появляются у конденсированных молекул неметаллов или же в слоевых решетках, мы имеем дело с соединениями, имеющими два вида связи.

6) Вещества с двумя видами связи. Характерно, что и вещества с двумя видами связи, как они имеются в особенности в слоевых решетках, в частичных таблицах также расположены в соответственных местах, а именно главным образом в клетках —8/Ü, т. е. в больших периодах у элементов триад и предшествующих им, когда они соединяются с элементами, расположенными на одно или несколько мест перед редким газом.

Полученные до настоящего времени результаты сопоставлены еще раз в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№ по порядку	Род вещества	Комбинация	Значение обычной химической величины валентности
1	Соли	—2, —8 с 2, 8, Ü, $\underline{8}$, 18	Величина валентности равна числу присоединенных или отданных электронов
2	Атомные молекулы . .	—2, —8 с —2, —8	Величина валентности равна числу атомных связей
3	Алмазоподобные вещества	—8 с 2, 8, 18	Величина валентности равна числу электронов, сделавшихся общими
4	Металлы	2, 8, $\underline{8}$, Ü, 18 с 2, 8, $\underline{8}$, Ü, 18	Не имеет простого значения
5	Редкие газы	2, 8	Величина валентности равна нулю

[1] Металлические соединения „внедрения“ вроде сплавов с водородом, углеродом и т. д., находятся, однако, в клетках Ü/—2, Ü/—8. Ср. G. Hägg, Zeit. phys. Chemie, (B), **6**, 221 (1929); **12**, 33 (1931).

Эта таблица в то же время показывает, что величины химической валентности, не сказывающиеся в формулах соединений металлов, имеют простое физическое значение очевидно лишь, когда по крайней мере один из двух атомов соединения расположен на первом-четвертом месте перед редким газом. Это наблюдение тесно примыкает к найденному Цинтлем[1] факту, что только те элементы, которые находятся на первом-четвертом месте перед редким газом, способны давать анионы (причем понятие „анион" было несколько расширено) и что лишь те соединения, в которых имеется атом таких элементов, показывают „неметаллическое" строение, как-то NaCl, CaF_2, ZnS и др. Как известно, относящиеся сюда элементы отличаются также, согласно правилу Панета,[2] способностью к образованию летучих гидридов.

Несколько дальнейших закономерностей можно отчетливо видеть, если упростить периодическую систему соединений A_mB_n, выкидывая из нее переходные элементы и редкоземельные. Для этого целесообразно поместить в таблицу элементы, находящиеся на первом-седьмом месте перед редким газом (табл. 4), а во вторую таблицу — элементы, расположенные на первом-четвертом местах перед и на первом-третьем позади редкого газа (табл. 5), располагая их в этих таблицах как в табл. 1, с тем отличием, что заполняются каждый раз лишь половины квадратных таблиц. Помимо описанных уже закономерностей эти упрощенные таблицы ясно показывают влияние условий деформации на характер связи, — влияние, отмеченное в свое время К. Фаянсом и Иосом[3] в разных выводах. Еще отчетливее эти соотношения проявляются при рассматривании крайних случаев, приведенных в табл. 6.

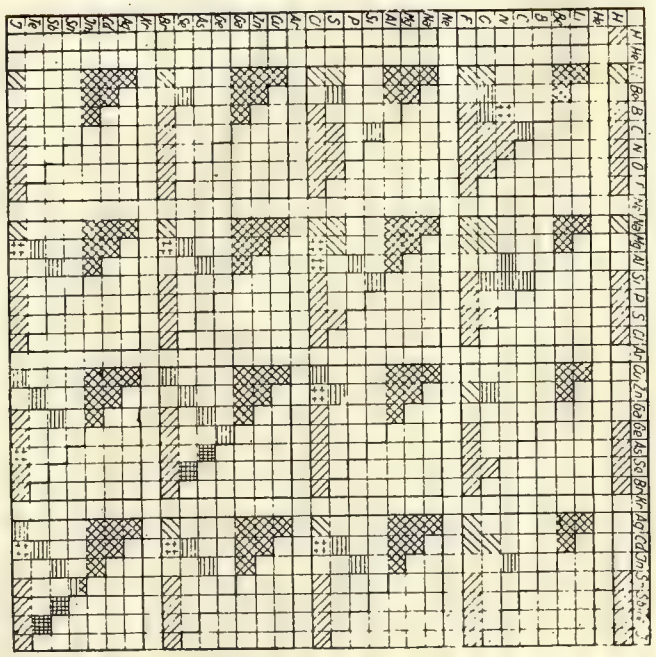
В табл. 6*a* производящие наиболее сильную деформацию малые „катионы" с 18 наружными электронами — Cu, Zn, Ga — скомбинированы с наиболее легко деформируемыми большими „анионами" — Sn, Sb, Te, I; легко убедиться, что ни одно из этих соединений не получается в состоянии ионного соединения, но что во всех случаях деформация аниона приводит к образованию алмазоподобного вещества или атомной молекулы. В этой таблице поэтому особенно представлена область веществ с атомной связью (атомных молекул) с слоевыми решетками и алмазоподобных веществ, а солей совершенно нет. Если мы перейдем теперь к катионам второго периода с двумя внешними электронами — катионам, хотя и очень малым по своим размерам, но явно производящим более слабую деформацию (табл. 6*b*), то мы видим образование соли — LiI. В следующих затем фигурах 6*c*, 6*d*, 6*e* область солей постепенно увеличивается, до-

[1] E. Zintl und H. Kaiser, Zeit. anorg. u. allg. Chemie **211**, 113 (1933); E. Zintl und E. Hussmann, Zeit. phys. Chemie (B) **21**, 138 (1933).

[2] F. Paneth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 1710 (1920).

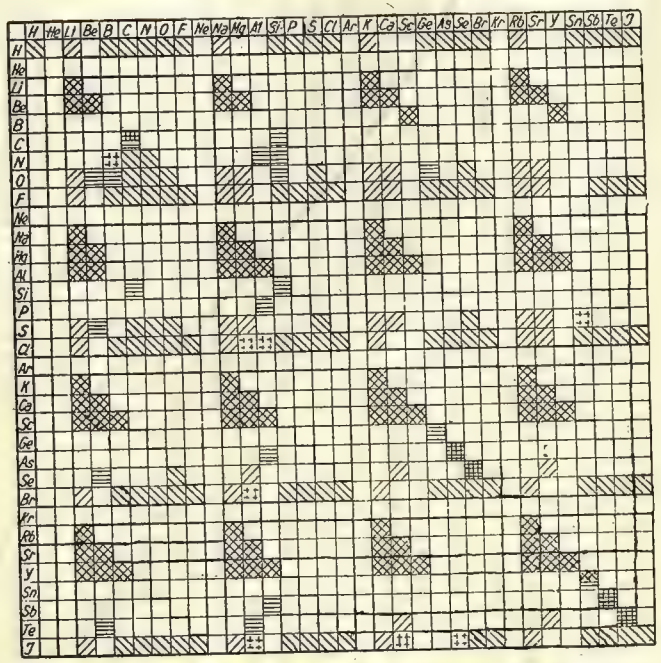
[3] K. Fajans und G. Joos, Zeit. Physik, **23**, I (1924). Ср. также H. G. Grimm und H. Wolff, Festschrift zum 60. Geburtstag A. Sommerfelds, Leipzig, 1928, стр. 173; H. G. Grimm, Naturwiss. **17**, 535 (1929).

ТАБЛИЦА 4



Обозначения условных знаков даны для таблицы 5.

ТАБЛИЦА 5



стигая особенно больших размеров в табл. 6*f*, где находятся большие, производящие малую деформацию, катионы пятого периода с 8 наружными электронами в комбинации с малыми, слабее деформируемыми анионами второго периода. В табл. 6*e* самые малые „катионы" скомбинированы с самыми малыми „анионами", в табл. 6*c* — самые крупные катионы с самыми крупными анионами. В этих таблицах — в соответствии с правилами деформации — границы лежат м е ж д у крайними случаями таблиц 6*a* и 6*e*.

Таким образом, полученные до сих пор результаты для периодической системы соединений могут быть выражены общей схемою табл. 7,

ТАБЛИЦА 6

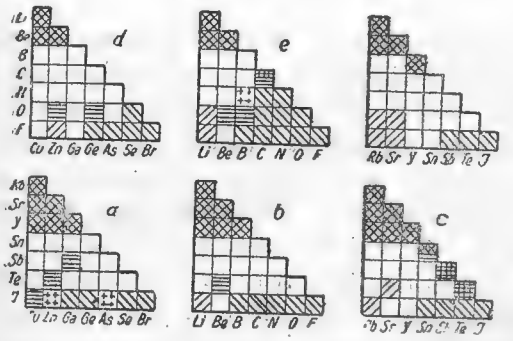
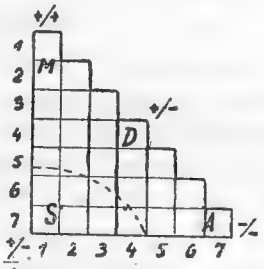


ТАБЛИЦА 7



если оставить пока в стороне все осложнения, вызываемые существованием переходных элементов, редкоземельных, различных степеней валентности и пр.

Из этой схемы мы делаем такие выводы.

Во всех известных случаях мы имеем дело с металлами (*M*) при комбинациях атомов с 1-3-валентными электронами; в большинстве комбинаций атомов с 5-(4-), 6- и 7-валентными электронами, имеем атомные молекулы (A). В тех случаях, когда в A_mB_n сумма валентных электронов A и B равна $8n$, мы наблюдаем алмазоподобные вещества или соли, в отдельных случаях (как напр., у CO_2, CCl_4, PCl_5, SO_3) — атомные молекулы. Настоящая же область различных классов веществ *S*, *M*, *A* и *D* целиком зависит от нумера периода, т. е. от величины валентности и величины деформации обоих атомов, и перемещается из одного треугольника в другой, как показано в табл. 8 и 9. Так, уже было показано, что вычерченная в схеме пунктиром область солей в крайнем случае совершенно исчезает. Далее, с увеличением нумера периода элементов A и B область металлов увеличивается, проникая даже в область соединений *D* и *A* (напр., система Bi — Te). Наоборот, при малом нумере периода элементов A и B атомные молекулы проникают не только в область солей (BF_3), но даже и веществ *D* (CO_2).

в) Пространственные изображения

Чтобы выявить еще резче явно существующие закономерности, частичные таблицы можно свести к пространственным изображениям с тремя переменными в каждом, напр. к пространственной таблице с переменными V_A, V_B и P_B, или же V_A, V_B и P_A. Первая пространственная таблица получается, если все 6 двумерных частичных таблиц с одинаковыми P_A (табл. 2) наложить сверху вниз друг на друга таким образом, чтобы нижние края совпали (совпадение атомов B, т. е. анионов). Легко убедиться, что при таком расположении все атомные молекулы, все соли и все алмазоподобные вещества приходятся друг над другом; по направлению сверху вниз увеличивается нумер периода, а с ним и величина атома B (у солей — аниона).

Второе расположение получается, если каждые 6 частичных таблиц с одинаковыми P_B наложить друг на друга слева направо таким образом, чтобы к совпадению пришли левые края (совпадение атомов A, т. е. катионов). При таком построении друг над другом расположены все металлические соединения, а также все соли; по направлению сверху вниз увеличивается нумер периода, а с ним и величина атома A (катиона).

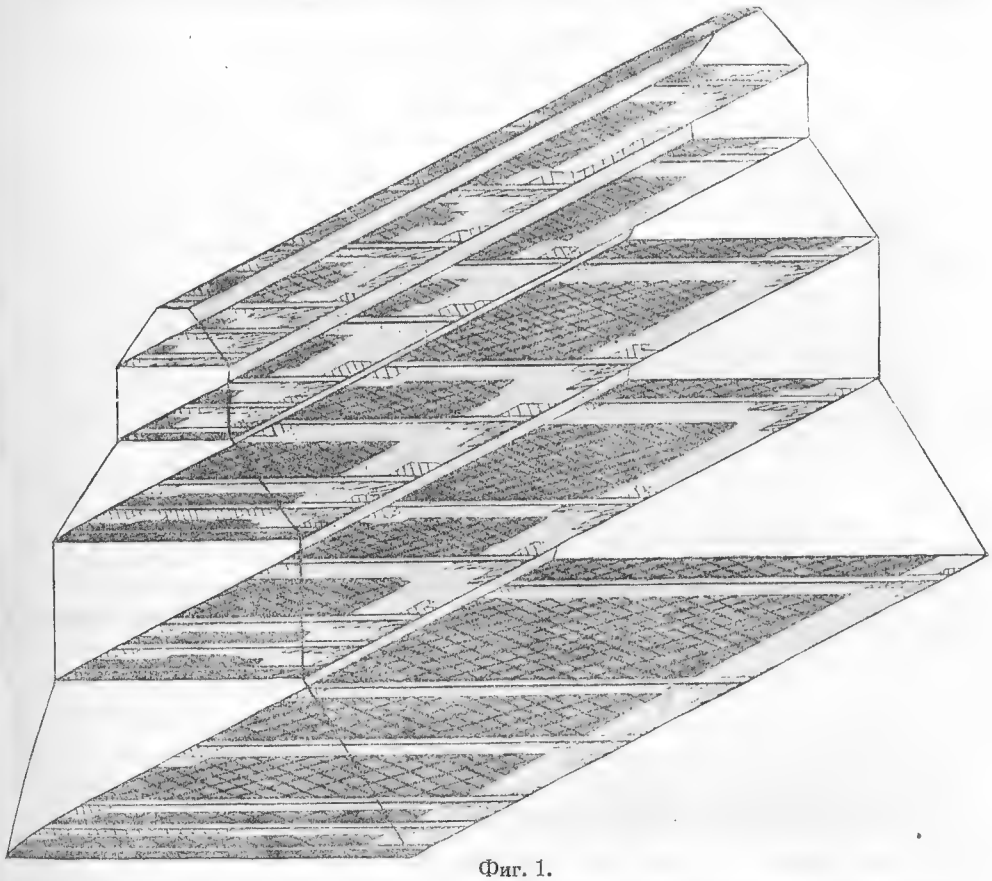
Оба расположения заключают 6 приложенных друг к другу трехмерных таблиц. Они могут быть сведены в одну модель, если указанные 6 частичных таблиц с одинаковыми P_A (или P_B) устроить подвижными, так чтобы можно было по желанию приводить к совпадению соединения элементов, стоящих на первых-четвертых местах перед редкими газами (атом B, совпадение анионов), или остальные соединения с элементами, стоящими после редких газов (атом A, совпадение катионов). Представление об этой модели дает фиг. 1, на которой показано среднее положение, из которого передвижением отдельных поверхностей легко могут быть получены оба описанных расположения.

Эта нормальная установка получается также и в том случае, если к таблице атомов Томсона-Бора присоединить по третьей оси все 92 элемента и поместить в образованную таким образом пространственную таблицу указанные выше комбинации. Если упомянутые 6 пространственных таблиц поставить не рядом, а друг над другом, то можно поставить друг над другом либо соли, либо неметаллические молекулы, либо металлы и соединить их затем в одно единое пространственное расположение. Пространственные модели показывают, что между различными классами веществ должны существовать пограничные поверхности, установление которых есть задача экспериментального исследования.

г) Имеющийся фактический материал

Следует особо подчеркнуть, что наши сведения о свойствах соединений A_mB_n изобилуют еще пробелами, так что во многих случаях

нельзя определить принадлежность вещества к тому или иному классу и зачастую приходится это делать лишь на основании числа электронов, да по аналогии с соседними соединениями. Во многих областях, особенно для соединений элементов, стоящих на третьем и четвертом местах перед редким газом и называемых иногда „полуметаллами“,[1] как-то: для карби-



Фиг. 1.

дов, силицидов, германидов, нитридов, фосфидов, арсенидов и т. д.— наши сведения и методы исследования недостаточны. Поэтому в очень многих случаях невозможно указать, существуют ли резкие границы между различными классами веществ или нет, и где они проходят.

У стоящих рядом соединений наблюдаются часто большие различия в свойствах, напр. в рядах

[B] [C]	(N_2)	(O_2)		(F_2)
NaF	MgF_2	AlF_3		SiF_4
B_2O_3	CO_2		N_2O_5	
Al_2O_3	SiO_2		P_2O_5	

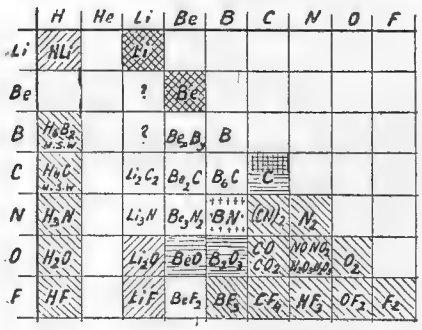
[1] I. D. Bernal, Fortschr. d. techn. Röntgenkunde, Bd. 2, 217, Leipzig, 1931.

на что указывали Руфф,[1] Коссель,[2] Льюис[3] и другие;[4] поэтому следует считать, что во многих случаях между указанными пятью классами веществ существуют резкие границы.

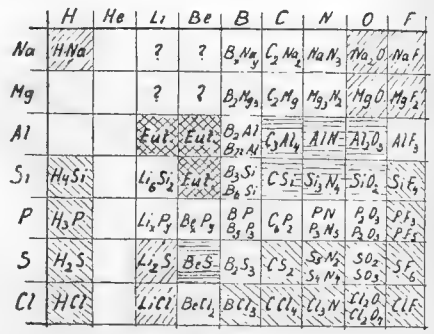
В табл. 1, а также более точно в частичных таблицах 8*a*-8*c*, при участии д-ра Г. Вольфа была сделана для нескольких случаев попытка,

ТАБЛИЦА 8

a

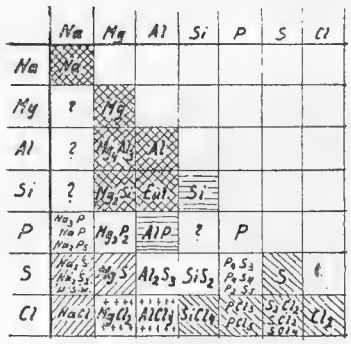


b



Металлы Соли Атомные молекулы
Алмазоподобные вещества Редкие газы
Слоистые решетки Полуметаллы

c



на основании того, что известно о типе кристаллической решетки, о расстоянии решеток, о точке плавления, о точке кипения, об электропроводности и т. д., разместить отдельные соединения по характеру связи. Легко убедиться, что приведенные в такой порядок вещества почти все без исключения лежат в известных участках, определенных числами расположения электронов.

[1] O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1223 (1919).

[2] K. Kossel, Ann. d. Physik **49**, 229 (1916).

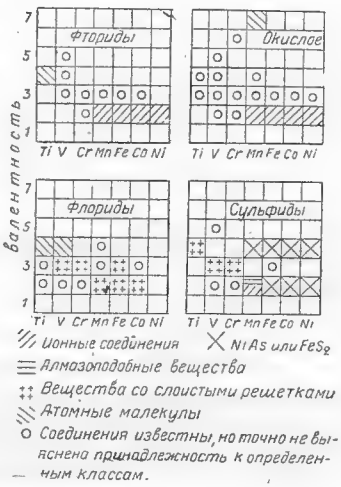
[3] G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, Braunschweig, 1927, S. 95.

[4] W. Biltz, Zeit. phys. Chem. **100**, 52 (1922); W. Biltz u. W. Klemm, Zeit. anorg. allg. Chem. **152**, 267 (1926); H. G. Grimm, Handbuch der Physik **24**, Kap. 6 (1927); 2 Aufl., 24_2, Kap. 6 (1933).

В табл. 9 показано, далее, на нескольких примерах влияние изменения валентности, которое в табл. 1 не могло быть принято во внимание, а в табл. 7 играет лишь малую роль. Оказывается, что при различных степенях валентности у одного и того же элемента могут возникать различные связи; особенно можно отметить, что в соединениях переходных элементов, при использовании максимальной валентности, предпочтительно образуется атомная связь (напр. Mn_2O_7, OsO_4, OsF_8, $TiCl_4$).

В известных случаях различным характером связи обладают также различные аллотропные видоизменения и аггрегатные состояния одного и того же вещества. Особенно часто этот случай наблюдается у простых тел (алмаз, графит, серое и белое олово, различные видоизменения P, As, Sb). Но он известен также и для химических соединений, так AgI представляет собою при обыкновенной температуре алмазоподобное соединение, при более высокой температуре — ионное соединение, а в парообразном состоянии — атомную молекулу.

ТАБЛИЦА 9



Систематика соединений A_mB_n может быть значительно расширена привлечением „псевдоатомов“ и комплексных ионов. Под „псевдоатомами“ подразумеваются радикалы гидридов[1] $-OH$, $-NH_2$, $-CH_3$, $-SH$, $=NH$, $=CH_2$ и т. д. Комплексные ионы дают более широкие вариации, чем ионы атомов. Среди комплексных ионов имеется некоторое число крупных анионов, мало поддающихся деформации, какие не встречаются среди атомных анионов, как $[NO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[MnO_4]^-$, $[CN]^-$, $[CO_3]^{--}$, $[SO_4]^{--}$, $[CrO_4]^{--}$, $[PO_4]^{---}$, $[AsO_4]^{---}$ и т. д.; с другой стороны, имеются сильно заряженные, но производящие слабую деформацию, крупные катионы, вроде $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, $[Cr(CON_2H_4)_6]^{+++}$ и т. д. С помощью этих комплексных анионов и катионов можно, напр., значительно расширить сравнительно ограниченную область ионных соединений табл. 1.

II. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОТНОШЕНИЯ

В связи с выясненными закономерностями возникает вопрос, почему отдельные классы веществ объединены числом электронов именно так, как это было найдено, а не иначе, и занимают в соответствии с этим

[1] H. G. Grimm, Chemiker-Kalender, 1925, Bd. 1, 63; Zeit. Elektrochem. **31**, 474 (1925); Naturwiss. **17**, 535 (1929).

вполне определенные непрерывно повторяющиеся места в периодической системе соединений; почему, напр., такие вещества, как галогены и металлы, не могут быть солями, и наоборот. Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим возможные случаи перехода между различными видами связи и попытаемся по возможности доказать, что известный нам способ связи в соединениях отвечает состоянию с наименьшим содержанием свободной энергии. Соответственное осторожное применение теплот образования или энергии кристаллических решеток гипотетических соединений может во многих случаях приблизительно дать теплоту превращения из гипотетического в реальное состояние. В последующем буквой Q обозначаются теплоты образования соединений A_mB_n из свободных атомов, выводимые на основании найденных на опыте теплот образования из элементов в нормальном состоянии, путем прибавления „работы образования атомов", т. е. энергии, потребной для образования свободных атомов A и B.[1]

1. Переход атомная молекула — соль и наоборот

Вопрос о том, почему простое тело хлор есть атомная молекула (Cl — Cl), образующая при низких температурах молекулярную решетку, а не соль (Cl^+Cl^-), получил уже ответ, данный Гриммом и Зоммерфельдом.[2] В последующем мы таким же образом приводим расчет для всех галогенов. Теплота образования солеобразного фтора $Q_{(F^+F^-)}$ из атомов вычисляется следующим образом:

$$Q_{(F^+F^-)}U = {}_{(F^+F^-)} - J_F + E_F ,$$

где U — энергия кристаллической решетки соли (F^+F^-), J_F — напряжение ионизации и E электронное сродство.

Мы принимаем $U_{(F^+F^-)} \sim U_{(NaF)}$; $U_{(Cl^+Cl^-)} \sim U_{(KCl)}$; $U_{(Br^+Br^-)} \sim U_{(RbBr)}$; $U_{(I^+I^-)} \sim U_{(CsI)}$ и вычисляем затем энергию, освобождающуюся при переходе $(X^+X^-) \rightarrow (X—X)$. Расчеты приведены в табл. 10; последняя графа показывает, что для получения солеобразного состояния галогенов F_2, Cl_2, Br_2 потребовались бы большие количества энергии; у иода же для этого было бы достаточно уже сравнительно незначительного количества энергии.

Также можно ответить и на обратный вопрос — почему такие вещества, как галогениды щелочных металлов, не являются атомными молекулами. Мы пользуемся при этом тем обстоятельством, что для перевода галогенов в состояние одноатомных газов требуются примерно такие же количества энергии, как и для щелочных металлов, и принимаем работы расщепления гипотетических атомных молекул (NaF), (KCl), (RbBr), (CsI)

[1] Подробности о применяемых нами в последующем энергетических величинах см. в статье „Atomchemie", Grimm u. Wolff, Handbuch der Physik 24_2, 2 Aufl., Berlin, 1933, Tab. 2, 12, 15, 32, 66.

[2] H. G. Grimm und A. Sommerfeld, Zeit. Physik **36**, 36 (1926).

ТАБЛИЦА 10

Галоген	$U_{(X+X^-)} - J_X + E_X = Q'_{(X+X^-)}$	$Q'_{(X-X)}$	$Q'_{(X-X)} - Q'_{(X+X^-)}$
(F_2)	$\sim 213 - 397 + 95 = \sim -89$	67	~ 156
(Cl_2)	$\sim 165 - 300 + 86 = \sim -49$	57	~ 106
(Br_2)	$\sim 153 - 282 + 81 = \sim -48$	45	~ 93
(I_2)	$\sim 139 - 185 + 74 = \sim +28$	36	~ 8

как средние значения работ образования атомов для соответственных молекул галогенов и щелочных металлов. Отсюда по табл. 11 могут быть вычислены теплоты превращения $(M{-}X) \rightarrow (M^+X^-)$, которые, как очевидно, все без исключения оказываются положительными.

ТАБЛИЦА 11

Вещество	$U_{(MX)} - J_M + E_X = Q'_{(M^+X^-)}$	$Q'_{(M-X)}$	$Q'_{(M^+X^-)} - Q'_{(M-X)}$
NaF	$213 - 118 + 95 = 190$	+64	126
KCl	$165 - 100 + 86 = 151$	+55	96
RbBr	$153 - 96 + 81 = 138$	+53	85
CsI	$139 - 90 + 74 = 129$	+50	73

Сравнивая табл. 10 и 11, мы видим, что все зависит исключительно от величины работы ионизации J, которая у галогенов падает от 397 до 185, а у щелочных металлов от 118 до 90. Сравнительно легкая отщепляемость *s*-электронов атомов щелочных металлов и противоположность *p*-электронам атомов галогенов обусловливает в конечном итоге различие характера связи в солях и в атомных молекулах.

2. Переход ионное соединение — алмазоподобное вещество и наоборот

Сравнивая NaCl и CuCl, мы, в виду сходства действия поля Na^+ с таковым поля Cu^+, приравниваем друг другу в первом приближении теплоты образования атомов (Cu^+Cl^-) и (Na^+Cl^-), а также $(NaCl)_D$ и $(CuCl)_D$ (показатель обозначает характер связи алмазоподобных веществ). Таким же образом получаем:

$$(NaCl)_D \rightarrow (Na^+Cl^-) + \sim 22;$$
$$(Cu^+Cl^-) \rightarrow (CuCl)_D + \sim 44,$$

что соответствует фактам.

3. Переход алмазоподобное вещество — атомная молекула и наоборот

Работа расщепления молекулы ($C \equiv C$) может быть принята примерно в 200 кгкал. (в результате экстраполяции работы расщепления 1—3-кратных связей С атомов). Считая работу образования атомов для алмаза равной 150 кгкал.,[1] получаем

$$(C \equiv C) \rightarrow 2\ (C)_D + \sim 100 \text{ кгкал.}$$

С другой стороны перегруппировка CO_2, построенного по типу кварца, в атомную молекулу оказывается сильно экзотермной (связь $C-O-$ в $(CO_2)_D$ была приравнена связи $C-O-$ в простых эфирах):

$$(CO_2)_D \rightarrow (CO_2) + 58 \text{ кгкал.}$$

4. Переход металл — атомная молекула и наоборот

Для некоторого числа металлов мы осведомлены по спектроскопическим данным о молекулах M_2 и о работе диссоциации их.[2] Искомый тепловой эффект Q процесса

$$(M_2) \rightarrow 2\ (M) + Q$$

равен $2S - D$, где S — теплота возгонки металла, а D — работа диссоциации молекулы M_2 на нормальные атомы.

ТАБЛИЦА 12

M	$2S$	D	Q
Li	92	26	66
Na	60	18	42
K	53	12	45

В табл. 12 приведены соответственные данные для ряда металлов, из которых видно, что с точки зрения энергетики реальное „металлическое" состояние является благоприятствуемым сравнительно с состоянием двухатомных молекул.

Для приблизительной оценки энергии перехода какого-либо гипотетического металла в реальную атомную молекулу, напр. (N), подобного висмуту, в (N_2), отсутствуют какие-либо данные.

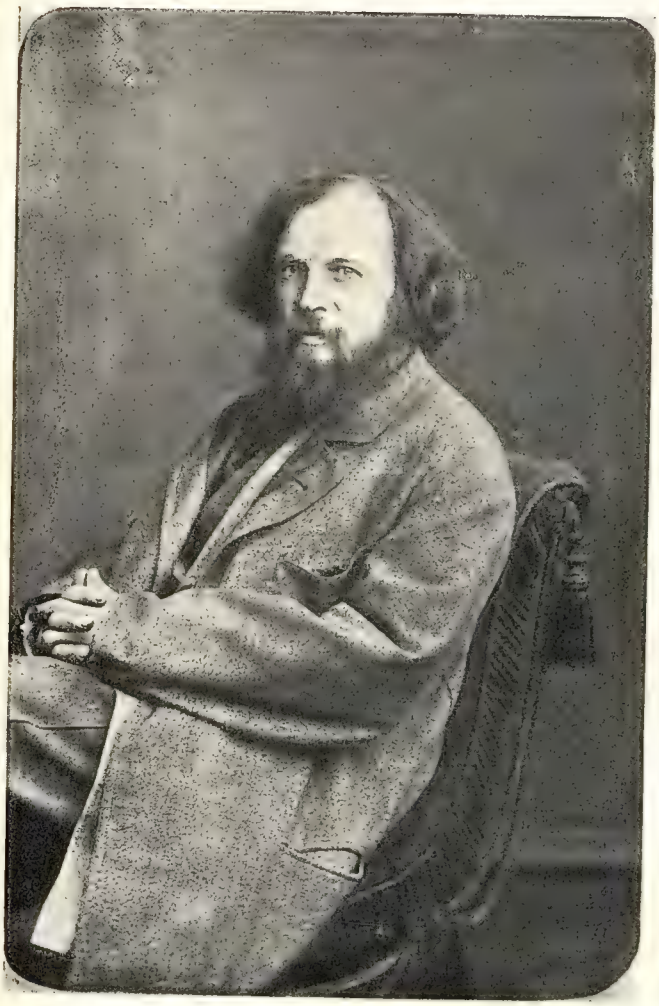
5 и 6. Переходы металл — соль, металл — алмазоподобное вещество и наоборот

Вряд ли и для этих превращений возможно в настоящее время дать сколько-нибудь правдоподобную величину необходимой затраты энергии. Чтобы показать, какие вопросы здесь могут быть поставлены, напишем несколько таких переходов:

$$(Li^+Li^-) \rightarrow (Li)_{мет};\ (Si)_{мет} \rightarrow (Si)_D;\ (Pb)_D \rightarrow (Pb)_{мет};\ (Ti)_D \rightarrow (Ti)_{мет};$$
$$(TiC)_D \rightarrow (TiC)_{мет}$$

[1] K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. **31**, 63 (1925); G. B. Kistiakowsky and H. Gerschinowitz, Journ. Chem. Physics **1**, 432 (1933).

[2] Сводка данных: W. Weitzel, Phys. Zeit. **34**, 425 (1933); W. Finkelnburg, Phys. Zeit. **34**, 529 (1933).



Дмитрий Иванович Менделеев. С фотографии, снятой в 1886 г., в бытность его профессором С.-Петербургского университета.

Dmitrij Ivanovič Mendeléev, professeur de l'Université de St. Pétersbourg. D'après une photographie de 1886.

Акад. А. Е. Ферсман

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН МЕНДЕЛЕЕВА В ГЕОХИМИИ

I. Введение

Трудно найти другие области естествознания, где периодический закон Менделеева играл бы столь ведущую роль, как та область, о которой мне приходится сегодня говорить — область геологии, минералогии и геохимии. Действительно, трудно назвать среди достижений этих дисциплин такие отделы и такие проблемы, которых бы не касался Менделеевский закон и в которых он не являлся бы руководящей нитью, как бы „истинным компасом" для решения трудных природных задач (Содди). Но вместе с тем мы должны совершенно определенно отметить, что в деле установления связи между периодическим законом и законами природных геохимических процессов сделано еще очень мало и далеко не подитожены и частью даже не выявлены те глубокие связи, которые существуют между окружающей нас природой и химическими законами строения атома.

Когда больше 100 лет тому назад Дёберейнер, а вслед за ним Делябеш и Филиппс впервые подняли идею количественных подсчетов в геохимии, а затем позднее, в 40-х гг. XIX в. Эли де Бомон и Брейтгаупт блестяще развили идеи природных сочетаний, то в сущности уже был подготовлен материал для установления связи между атомом и минералом и притом еще до того исторического момента, когда в 1869 г. впервые был опубликован Менделеевым периодический закон. После этого целая плеяда химиков, начиная с Карнелли (1884), Акройда (1902), Уэдделса (1912) и других, пыталась устанавливать частные связи между окружающей нас природой и законом Менделеева. Однако, среди всех ученых, работавших в этом направлении, нам приходится особенно выделить замечательного американского исследователя — химика и минералога, а следовательно геохимика, Ф. Кларка, который в течение 50 лет прорабатывал вопрос о количественном распространении элементов и связывал ряд геохимических положений с периодическим законом.

Одновременно с этим развитие химии неизбежно отдельными своими сторонами стало все ближе и ближе подходить к проблемам геохимии, и мы должны совершенно определенно сказать, что в области углубле-

ния этих отдельных идей, блестяще намеченных Шёнбейном еще 100 лет тому назад, именно химики сыграли огромную, я бы сказал — решающую, роль. Достаточно указать имена таких исследователей, как Панета, Хевеши, Гаркинса, Вальтера и Иды Ноддаков, или физиков и физиков-химиков, как Паулинга, Гримма, Борна, Брэггов, чтобы охватить то огромное количество новых, чисто химических и чисто физических идей, которые были внесены за последние годы в изучение геохимических проблем. Я счастлив, что могу именно перед вами, химики и физики, поделиться рядом достижений из области той молодой науки, которая выковалась только за последние годы в значительной степени вашими трудами и основные идеи которой были обобщены и формулированы нашими знаменитыми геохимиками — Гольдшмитом, Ниггли и Вернадским. Ведь свойства элементов предопределяют свойства тех соединений, которые мы, минералоги, изучаем в природе.

Основные проблемы геохимии, на современном этапе ее развития, сводятся к разрешению двух крупнейших задач: первой — о количестве элементов в различных частях земной коры, земли и космоса, и второй — о законах их перемещения, сочетания, накопления, словом того, что мы называем в геохимии законами миграции. В своем изложении я последовательно намечу сначала общие пути в этом вопросе, которые дает нам периодическая система Менделеева, в той конкретной форме, которую она приняла в геохимии, затем перейду к анализу тех основных свойств, которые определяют законы природной миграции, а именно к понятию о количестве элемента, то, что мы сейчас называем его кларками, понятию о четности и нечетности его как по отношению к самому нумеру, так и к его кристаллической структуре, понятию о символе и силах связи, потенциале ионизации, валентности, радиусе ионов и ионном потенциале; как заключительный аккорд, на основе характерных показателей энергетики того или иного сочетания элементов, которые мы наблюдаем в природе в виде кристаллов, растворов и газовых смесей, на основе вышеперечисленных качественных и количественных показателей, я попытаюсь сделать анализ геохимических процессов, идущих в окружающей нас природе, показать их связь с основными свойствами атомов, с одной стороны, и с положением их в менделеевской таблице, с другой.

Но раньше чем я перейду к самому изложению, я хочу кратко формулировать тот основной вывод, к которому я перейду в конце моего доклада и который предопределит все основные пути моих изысканий; я называю его основным законом геохимии и определяю его так: последовательность геохимической кристаллизации определяется основными чертами атомов (ионов), входящих в раствор, расплав или газовую смесь, и обычно следует некоторому порядку, по которому раньше кристаллизуются решетки наиболее плотной упаковки, четной симметрии, максимальной валентности и наименьших расстояний между узлами, т. е. исходя из современных энергетических представлений — р е ш е т к и м а к с и-

мальной энергии или, что то же самое, с минимальными запасами свободной работоспособной энергетики; этот порядок соответствует принципу Ле Шателье и закону Оствальда — в общем следует основным законам термодинамики, с тем, однако, дополнением, что особую роль в последовательности играет не только количество свободной энергии, но и ее характер, выражаемый типом кристаллической структуры (Kristallbauplan Ниггли); определяя таким образом ход природных процессов законами энергетики, мы полностью подчиняемся закону Гесса, благодаря чему остаемся в стороне от всех гипотез о происхождении тех или иных геохимических систем и, независимо от пути процесса, судим лишь о его реальном результате, нами наблюдаемом в виде сочетаний определенных минералов и растворов, с точки зрения их конечного энергетического баланса. Вместе с тем мы видим, что этот же закон устанавливает связь между ходом дифференциации химических элементов и периодической системой Менделеева, перемещая процесс от центральных частей периодической таблицы Менделеева к обоим ее концам.

Несомненно, мы только в начале нового пути энергетического понимания геохимических процессов, но мы сейчас видим, что во всех областях природных явлений, начиная с кристаллизации расплавленных магм, кончая водными растворами соляных озер и горячими термами рудных жил, всюду сочетания элементов и минералов определяются вышеприведенным химико-энергетическим законом. Конечно, моя формулировка точно математически может быть выражена только в будущем, но уже сейчас мы подошли к определению тех основных величин, которые некогда войдут в характерную функцию, определяющую ход мировых процессов, и которую мы уже сейчас можем назвать особым термином — парагена.[1] Пока мы в геохимии и минералогии — сугубые эмпирики; наши законы пока носят чисто эмпирический характер, их формулировки чисто качественные, а к точному числу мы придем только после интенсивной теоретической работы. Но в разрешении и этой задачи мы должны оставаться эмпириками-натуралистами, должны исходить из анализа природных фактов и к этому анализу приспособлять и применять наши теоретические положения. Только таким путем мы подойдем к полному разрешению нашей задачи — из свойства атомов вывести свойства их соединений, т. е. кристаллических решеток; из свойств отдельных решеток подойти к законам их сочетания в горной породе или минеральном скоплении и таким путем подойти к разрешению тех глубочайших теоретических и практических задач, которые должна себе поставить научная мысль в области проблем геохимии, проблем о причинах и формах сочетания и накопления химических элементов в земной коре.

[1] От термина Брейтгаупта парагенезис — совместное нахождение минералов (или элементов).

II. Форма Менделеевской таблицы

Для наших геохимических выводов мы будем пользоваться в дальнейшем двумя формами Менделеевской таблицы; в обеих мы будем иметь дело лишь с большими периодами таблицы, причем в первом случае (фиг. 1) в середине длинных периодов мы помещаем благородные газы, с тем чтобы влево от них располагались элементы металлического или металлоидного характера, вправо — элементы с ионами типа благородных газов. Такая таблица, данная мною еще в 1920-х годах, легко может быть разделена на три отдельных поля, из которых первое верхнее заканчивается никкелем и включает в себя *1*, *2*, *3* и *4* малые периоды, а нижнее поле может быть разделено на два, из которых левая часть (*5*, *7* и *9* короткие периоды) включает в себя типичные металлы и неметаллы, а правое поле — ряд характерных элементов щелочного и щелочно-земельного характера и образующих металлические кислоты, заканчивающихся платиновой группой. Таким образом указанные три поля, в согласии с идеями Вашингтона, намечают собою три больших геохимических области, из которых верхняя отвечает составу обычных горных пород силикатного типа, нижняя левая — связана с сульфидными рудными жилами, а нижняя правая — носит характер элементов кислых магм, или, как предложил в свое время Вашингтон, может быть названа петрогенической. Каждое поле, таким образом, как бы отвечает определенной геохимической ассоциации элементов, а так как каждое поле занимает определенное место в Менделеевской системе, то следовательно определенные ассоциации отвечают и тем законам периодичности, которые с ней связаны. Особенно резко бросается в глаза связь этих полей с периодической кривою атомного объема Лотара Мейера, что и было расшифровано Гольдшмидтом при его разделении элементов на группы сидерофилов, халкофилов, литофилов и атмофилов. В указанном виде Менделеевская таблица за последние годы получила широкое распространение в геохимии. С ней легко сравнивать природу геохимических ассоциаций так, как они устанавливаются для каждой отдельной территории, для отдельного рудного поля, и такое сравнение природной ассоциации с ассоциацией теоретической дает возможность устанавливать те специфические законы, которые характерны для геохимии отдельных областей или отдельных геохимических провинций. Этим методом очень интересно, напр., проследить различие в геохимии Урала, Средней Азии или Кавказа, сравнить между собой геохимию основных магм и кислых гранитных пегматитов и т. д.

Вторая форма (фиг. 2), на которой в настоящем докладе мы будем строить, главным образом, наши выводы и которая тесно связана со строением атома, заставляет нас расположить элементы по длинным периодам, из которых каждый начинается и кончается благородным газом. В этом виде таблица была предложена еще А. Вернером, она

	I	II	III	IV	V	VI	VII	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1							1.54 H 17.25	1.22 He 4×10^{-6}	0.78 Li 0.012	0.34 Be 1×10^{-3}									
2		0.34 (Be)	0.20 B 7×10^{-3}	<0.25 C 0.51	0.15 N 0.05	1.32 O 53.39	1.33 F 0.07	1.60 Ne 4×10^{-7}	0.98 Na 1.82	0.78 Mg 1.72									
3			0.57 Al 4.80	0.39 Si 16.10	0.35 P 0.07	1.74" S 0.05	1.81 Cl 0.10	1.92 Ar 2×10^{-4}	1.33 K 1.05	1.06 Ca 1.41	0.83 Sc 2×10^{-3}	0.69 Ti 0.22	0.65''' V 7×10^{-3}	0.64 Cr 9×10^{-3}	0.91" Mn 0.03	II 0.83 0.67 Fe 4.31	0.82 Co 9×10^{-4}	0.78 Ni 6×10^{-3}	4
5	0.96 Cu 3×10^{-3}	0.83 Zn 5×10^{-3}	0.62 Ga 2.5×10^{-3}	0.44 Ge 6×10^{-6}	несоиз. As 1×10^{-4}	1.91" Se 1×10^{-5}	1.96 Br 2×10^{-4}	1.98 Kr 4×10^{-9}	1.49 Rb 2×10^{-3}	1.27 Sr 8×10^{-3}	1.06 Y 1×10^{-3}	0.87 Zr 5×10^{-3}	0.69 Nb 6×10^{-6}	0.68 Mo 2×10^{-4}	– Ma 1×10^{-8}	0.65 Ru 1×10^{-6}	0.68 Rh 1×10^{-7}	– Pd 1×10^{-6}	6
7	1.13 Ag 1×10^{-6}	1.03 Cd 8×10^{-5}	0.92 In 1×10^{-6}	0.74 Sn 1×10^{-3}	несоиз. Sb 7×10^{-6}	2.11 Te 1×10^{-7}	2.20 I 1×10^{-5}	2.18 Xe 4×10^{-10}	1.65 Cs 7×10^{-3}	1.43 Ba 6×10^{-3}	1.22-0.99 P33 1×10^{-3}	0.86 Hf 4×10^{-5}	0.69 Ta 2×10^{-6}	0.68 W 5×10^{-5}	0.68 Re 1×10^{-8}	0.67 Os 5×10^{-7}	0.66 Ir 1×10^{-7}	– Pt 4×10^{-7}	8
9	1.37 Au 4×10^{-7}	1.12 Hg 7×10^{-6}	1.49' Tl 8×10^{-7}	1.32" Pb 1×10^{-4}	несоиз. Bi 8×10^{-7}	Po	Ab ?	Rn	Vi ?	Ra	Ac	1.10 Th 1×10^{-4}	Pa 5×10^{-12}	1.05 U 4×10^{-5}					10

Фиг. 1. Таблица Менделеева

(наверху — радиусы ионов в Å; внизу — кларки земной коры в %).

довольно близко отвечает форме, намеченной Д. Томсоном, а за последнее время весьма удачно была использована в работах Антропова, Панета и др.

В этой таблице мы очень легко можем наметить три определенных геометрических направления — вертикальное, горизонтальное и диагональное. Вертикальное направление всем нам хорошо известно, ибо оно в сущности лежало в основе всех наших химических представлений и тех классических учебников, по которым мы все учились. Вертикальное направление связывает элементы определенной валентности, определенной структуры наружных орбит электронов; геохимически оно соответствует рядам изоморфных замещений Ретгерса, оно говорит нам о тех ионах, которые могут замещать друг друга в кристаллической постройке, и таким путем вводят нас в круг чисто геохимических понятий, блестяще намеченных еще в 1910 г. в речи акад. Вернадского, посвященной проблеме парагенезиса элементов. Однако, за последние годы мы стали обращать все больше и больше внимания на второе направление нашей таблицы, именно, на горизонтальное, благодаря чему нам удалось выделить в этом направлении ряд отдельных участков так называемых семейств и связать эти семейства общностью черт; действительно, эти элементы, именно потому, что они в системе соседи, должны в известной мере обладать сходными свойствами; различаясь, правда, по своей валентности, они незначительно различаются по величине радиусов атомов и ионов, изменение которых в общем следует в определенную сторону; к тому же в части горизонтальных отрезов соседние элементы объединяются сходством построения их электронных орбит, особенно когда речь идет о замещении более внутренних оболочек. Сейчас удается выделить 5 отдельных семейств, которые и химически и геохимически представляются более или менее замкнутыми по своим свойствам группами.

Во-первых, семейство железа, которое объединяет элементы, начиная со скандия и кончая никкелем, и общность которых вызывается тем, что в них идет замещение электронами одной из внутренних орбит.

Второе, еще более характерное, семейство связывает группу элементов редких земель.

Третье — молибденовое с элементами молибден-палладий.

Четвертое — рениевое (может быть, начиная с гафния) с элементами вплоть до платины.

Пятое — урановое с актинием, торием, протактинием и ураном.

Наконец, в Менделеевской таблице имеется еще третье направление — диагональное, которое до сих пор мало было известно химикам, но которое на основании последних работ, особенно Махачки, Гольдшмидта и, частично, Гримма приобретает сейчас все большее и большее значение в анализе природных сочетаний химических элементов. В таблице легко можно провести 8 диагоналей слева наверху — направо вниз так, чтобы связать элементы, по возможности, одинаковых

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	0
																	1 H 1.06 0.65	2 He s^2 0.07 0
2 He s^2 0.07 0	3 Li s 35 1.28	4 Be s^2 296 5.9	5 B s^2p 66.7 15											6 C s^2p^2 1700 720	7 N s^2p^3 4.6 5%25	8 O s^2p^4 4.9 1.51	9 F s^2p^5 3.0 0.75	10 Ne s^2p^6 1.04 0
10 Ne s^2p^6 1.04 0	11 Na s 15.7 1.02	12 Mg s^2 66 2.56	13 Al s^2p 49.5 5.26	14 Si s^2p^2 140 10.26	15 P s^2p^3 18.6 14.30									14 (Si) s^2p^2 140 10.26	15 (P) s^2p^3 18.6 14.30	16 S s^2p^4 24.1 1.15/17.66	17 Cl s^2p^5 8.3 0.55	18 Ar s^2p^6 3.0 0
18 Ar s^2p^6 3.0 0	19 K s 7.3 0.75	20 Ca s^2 41.8 1.90	21 Sc ds^2 – 3.59	22 Ti d^2s^2 193 435/625	23 V d^3s^2 III 2.34 4.61	24 Cr d^5s III 2.39 4.68	25 Mn d^5s^2 II 2.04 8.20	26 Fe d^6s^2 II 2.54 2.41	27 Co d^7s^2 2.62 2.44	28 Ni d^8s^2 2.58 2.56	29 Cu $d^{10}s$ I 1.91 7.04	30 Zn $d^{10}s^2$ 7.54 2.41	31 Ga s^2p 2.57 4.84	32 Ge s^2p^2 92.6 9.09	33 As s^2p^3 III 86 4.35	34 Se s^2p^4 -II 29.7 1.05	35 Br s^2p^5 10.4 0.51	36 Kr s^2p^6 2.8 0
36 Kr s^2p^6 2.08 0	37 Rb s 5.6 0.67	38 Sr s^2 31 1.58	39 Y ds^2 76.2 2.81	40 Zr d^2s^2 152 4.60	41 Nb d^4s 223 7.25	42 Mo d^5s 260 5.88	43 Ma d^6s – –	44 Ru d^7s 306 6.15	45 Rh d^8s 261 4.41	46 Pd d^{10} 207 –	47 Ag $d^{10}s$ 120 0.89	48 Cd $d^{10}s^2$ 45 1.94	49 In s^2p 27 3.26	50 Sn s^2p^2 IV 31 5.40	51 Sb s^2p^3 5.04 3.33	52 Te s^2p -II 35.4 0.95	53 I s^2p^5 15 0.45	54 Xe s^2p^6 3.6 0
54 Xe s^2p^6 3.6 0	55 Cs s 4.3 6.1	56 Ba s^2 30.8 1.40	57-71 РЗЭ ds^2 48-82 2.46-3.02	72 Hf $f^{14}d^2s^2$ 180 4.65	73 Ta d^3s^2 286 7.25	74 W d^4s^2 340 8.82	75 Re d^5s^2 IV – 5.88	76 Os d^6s^2 350 5.97	77 Ir d^7s^2 300 6.06	78 Pt d^8s^2 223	79 Au $d^{10}s$ I 129 0.73	80 Hg $d^{10}s^2$ II 16 1.79	81 Tl s^2p I 33 0.67	82 Pb s^2p^2 IV 33 2.16	83 Bi s^2p^3 26 –	84 Po s^2p^4 – –	85 N 85 s^2p^5 – –	86 Rn s^2p^6 5.2 0
86 Rn s^2p^6 5.2 0	87 N 87 s – –	88 Ra s^2 –	89 Ac ds^2 – –	90 Th d^2s^2 106 3.63	91 Pa (d^3s^2) – –	92 U (d^5s) IV – 3.81												
18	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18

Фиг. 2. Таблица Менделеева (с развернутыми периодами). Наверху — атомный номер (заряд); под знаком элемента — символ атома по модели Бора; в нижней строке — слева — коэфф. термической стойкости В. Анри; справа — ионный потенциал Картледжа. Крестики на границах отвечают соответственным „скачкам" модели Бора.

радиусов ионов. Правда, при этом объединяются диагональными линиями элементы разной валентности, но так как мы знаем, что в кристаллической решетке замещение может итти и при разной валентности (при условии увеличения на 10—15% размера ионов большей валентности), то диагональные ряды при выполнении этого условия вполне сравнимы с изовалентными рядами. Нетрудно видеть, что такие диагонали можно наметить в следующих восьми случаях (с радиусами в онгстремах):

1. Be — Al — Ge (0.34 — 0.57 — 0.44)
2. B — Si (0.20 — 0.39)
3. Rb — Ba (1.49 — 1.43)
4. K — Sr — Р. З. Э. — Th (1.33—1.27—1.22—1.06)
5. Na — Ca — Y — (Ce) (0.98 — 1.06 — 1.22)
6. Li — Mg — Sc — Zr (0.78—0.78—0.83—0.87)
7. Ti — Nb — Ta — W (0.64—0.69—0.68)
8. Mo — Re (0.68—0.68)

Мы видим из приведенной таблички совершенно недопустимое с точки зрения классической химии представление о замещении таких абсолютно разнородных элементов, как например, литий, магний, скандий и цирконий, или рубидий и барий, или титан, ниобий и вольфрам и т. д.; но так как сходство радиуса ионов (с некоторыми ограничениями) вообще определяет собой совместное нахождение элементов в кристаллических постройках, то совершенно ясно, что для геохимии эти ряды намечают собою и совместное нахождение этих элементов в природе, несмотря на все их химическое различие.

И вот, исходя из сказанного, мы можем сочетать все три направления, по которым мы сделали анализ Менделеевской таблицы, — горизонтальное, вертикальное и диагональное. Все эти три направления в той или иной мере подтягивают в природных процессах один элемент к другому, и как ни различны пути этих сочетаний и причины самой миграции, тем не менее результат получается один — элементы оказываются в геохимическом процессе связанными общностью свойств, и в результате все эти три направления разделяют Менделеевскую таблицу на нечто вроде отдельных полей-блоков. В сущности те три поля, о которых я выше говорил при анализе первой формы таблицы Менделеева, а также поля Вашингтона, заключали в себе, правда, неясную попытку подойти к такому решению нашей задачи. Такое же значение, но уже гораздо более точное, имеет распределение Гольдшмидтом всех элементов на сидерофилы, халкофилы и т. д. Деля Менделеевскую таблицу на новые поля, мы тем самым придаем этим участкам определенные специфические геохимические черты, и хотя анализ каждого из полей представляется еще очень сложным и трудным, тем не менее мы не можем не видеть следования этих полей от центральной части Менделеевской таблицы к ее краям, т. е. по направлению к благородным газам.

Центральное поле — поле первичной силикатной и металлической кристаллизации; направо — поле сначала магматических сульфидов, более типичных рудных жил, с атомами металлического, а далее и полуметаллического типа; налево — типичные силикатные расплавы из ионных решеток, кончая кристаллизацией гранитов и их пегматитов; наконец — на самых краях — водные растворы гидросферы и элементы атмосферы.

Такова первая, вводная часть моего доклада.

III. Свойства атомов

Перехожу к анализу свойств атомов и тех показателей, которыми можно пользоваться для вывода основных геохимических законов. Прежде всего — нумер элемента. Как мы знаем, нумер элемента характеризуется величиною заряда ядра атома данного химического элемента и изменяется от единицы до 92, являясь первым характерным числом, определяющим положение атома в Менделеевской таблице. Но в этом числе нас сейчас интересует не только его изменение в порядке натурального ряда чисел, которое имеет огромное геохимическое значение, но и другой момент, на который до сих пор в области самой химии обращали сравнительно мало внимания, но который за последние годы приобрел огромное значение, как в вопросах кристаллохимии, так и в проблемах строения ядра атома, т. е. вопрос о четности и нечетности порядкового нумера. В сущности Оддо и Гаркинс еще 20 лет тому назад сформулировали закон четности таким образом, что связали с четными элементами не только максимальную распространенность в космосе, но и наибольшую устойчивость их ядер. Сейчас мы знаем, что четные элементы отличаются от нечетных по существу самой их постройки: у них различный состав изотопов (преимущественно четных), магнитный момент и момент вращения резко отличны, анализ их ядер подчинен другой совершенно статистике, наконец, на основании кривой упаковки Астона, видоизмененной Мейером в Вене, они отличаются разной энергетической устойчивостью; различна у них и способность к изменению при действии активных излучений, различна скорость пробега выбитых из них электронов, нейтронов и других частичек; словом, это различие является сейчас одним из основных законов, определяющих черты атомного ядра. Нам приходится, однако, сейчас убедиться, что роль четности выходит за пределы анализа ядра. Четные нумера с подавляющим количеством четных изотопов занимают место в четных группах Менделеевской таблицы, четное место вызывает четную валентность, четная валентность обычно вызывает четное координационное число (6, 4, 8, 12), четное координационное число — четную симметрию, связанную с определенным типом энергии, что в конечном итоге ведет к максимальной стойкости самой постройки. Таким образом четность нумера приводит нас к необычайно важному представлению о роли четных чисел в построении кристаллических ком-

плексов, и мы увидим в дальнейшем, что действительно энергетическое решение основных геохимических проблем использует этот момент как один из важных показателей устойчивости данного комплекса или работоспособности заключенной в нем энергии.

Второе свойство, которое мы должны будем подвергнуть очень детальному анализу, связано с характерными термами каждого данного атома, с его символом по модели Бора. Я не буду останавливаться на этом вопросе, обращу только внимание на то, что в сущности строение атомов по системе Бора, с теми или иными поправками или дополнениями, вызываемыми новыми представлениями волновой механики, является решающим для ряда задач геохимии. Мы знаем, что построение модели Бора связано с последовательным присоединением новых электронных оболочек. Это прибавление может итти несколькими путями: или новый электрон, соответственно увеличению нумера, присоединяется к самой наружной орбите, или он начинает совсем новую орбиту, более отдаленную от центра, или, наконец, начинает заполнять или дополнять одну из пропущенных или незаконченных внутренних орбит.

Эти три возможных пути увеличения числа электронов наружных связаны с изменением свойств ионизации атомов, и нам совершенно ясно, что при систематическом заполнении уже существующей орбиты связь электронов делается сильной, отделение этих электронов делается более трудным, как мы говорим — потенциал ионизации увеличивается (напр. начиная с B — 8.3 — 11.2 — 14.5). Когда электрон выбирает себе второй путь и становится на более отдаленную орбиту, связь делается слабой, электрон отделяется значительно легче, потенциал ионизации падает (напр. Mg — Al). Наконец, когда электрон выбирает третий путь и начинается заполнение пропущенной орбиты, то, правда, связь сначала делается сильной и электроны первых атомов отделить затруднительно, но последующие в общем по потенциалу ионизации оказываются сходными с первым (напр. в ряде Ca — Sc — Ti — V = 6.1 — 6.7 — 6.8 — 6.8). Таким образом, в зависимости от того пути, который выбирает новый электрон при увеличении заряда, мы получаем различные группы электронов, и так как это явление повторяется довольно закономерно по всем большим периодам, то в таблице Менделеева намечается, исходя из этих представлений, ряд границ, которые выделяют определенные поля или группы; как нетрудно догадаться, эти поля должны находиться в известном соотношении с теми полями химических элементов, о которых я говорил выше и которые характеризуются некоторой общностью химических и геохимических свойств.

Таким образом всякий скачок в построении Менделеевской таблицы есть вместе с тем некоторая условная граница между геохимическими и химическими ассоциациями, и это положение, формулированное мною в 1932 г., в сущности и является основой моей современной теории.

Следовательно, потенциал ионизации является для нас одним из важнейших факторов, определяющих характер геохимических законов. Мы знаем, что в общем в каждом длинном периоде он повышается к благородным газам, у которых достигает своего максимума; мы знаем исключительно характерное различие в потенциале четных и нечетных элементов при отрыве от них первого электрона; мы знаем также, что потенциал ионизации мало изменяется при заполнении внутренних орбит[1] и знаем его связь с общим строением атомов. Все эти понятия играют огромную роль в процессах геохимии, так как определяют степень и возможность ионизации отдельных элементов и величину затраты энергии при образовании самих ионов.

Перехожу к следующей группе свойств, играющих исключительную роль в разрешении нашей задачи, свойств, которые еще Ридбергом были названы свойствами связи (Kohäsionseigenschaften) и которые так блестяще были проанализованы за последние годы в ряде работ Ридберга, Фридриха, Бильца и др. Вероятно, мы еще не можем в достаточной степени определить, как велико будет значение того единого, общего уравнения, которое в будущем свяжет между собой многочисленные свойства связи. В него войдут: температуры плавления и кипения, критические температуры, величины теплоемкости и теплот перехода, удельный вес и удельные объемы, растворимость, твердость и целый ряд других свойств, среди которых, очевидно, величина радиуса ионов и атомов будет играть огромную роль. Я условно сейчас рассмотрю только два выражения, одно из которых было особенно широко применено В. Анри в его блестящей работе, посвященной соотношению материи и энергии. В качестве показателя стойкости химического элемента он берет отношение между абсолютной температурой плавления и атомным объемом, т. е. иначе говоря, множит температуру плавления на удельный вес (в кристаллическом состоянии) и делит на атомный вес: получаемые величины изменяются от 1700 до 0.07, причем на углерод приходится 1700, на бор 660, а главное количество элементов укладывается в рамки между 350 и 150, примерно в следующем порядке:

350 и ниже Os, W, Ru, Ir, Ta, Rh, Mo, Ni, Fe;
250 и ниже Cr, V, Nb, Pt, Pd, Ti и т. д.

Конец этого ряда, начиная с величины 15 вплоть до величины меньше единицы, заключает в себе следующие химические элементы:

Na, Br, Cl, O, N, Cs, благородные газы, F, H.

Таким образом получается некоторая, весьма характерная функция периодического характера, в которой максимумы приходятся на четные элементы высокой валентности (кремний, рутений, железо, тантал, герма-

[1] Напр., в семействе железа: 6.8 — 6.76 — 6.74 — 7.40 — 7.83 — 7.8 — 7.60.

ний, свинец); вообще во всем ряде заметна, правда не как правило, связь с четностью и особенно с общим строением атомов и с теми скачками, о которых я говорил выше. Огромное геохимическое значение этой функции мы рассмотрим ниже.

К этой же группе свойств связи относится один из важнейших показателей свойств атома, определяющий основные черты его миграции и его поведения в решетке во всех природных процессах, радиус атомов и ионов. Гримм, Паулинг, Гольдшмидт, Цахариасен и целая школа современных кристаллохимиков сумела сделать радиусы ионов не теоретическими величинами, а одним из удобнейших показателей химического равновесия, и трудно найти в истории науки другое орудие большего практического значения, чем то, которое получили в своей работе химик, физик и минералог в величинах радиусов ионов.

Мы знаем, что величина радиуса ионов (а в условиях земной коры мы имеем дело, главным образом, с ионами) зависит от валентности, координационного числа и поляризации. В типичных постройках, особенно для ионов типа благородных газов, мы в сущности можем считать величину ионного радиуса за более или менее определенную константу и с нею считаться в наших вычислениях. В Менделеевской таблице радиус ионов, в общем, падает в длинных периодах слева направо одновременно с повышением валентности, но к концу этих периодов несколько повышается к следующему благородному газу. Как бы мы ни сравнивали радиусы ионов по самой Менделеевской таблице, независимо от постоянства величины валентности, или сравнивали бы радиусы ионов одной и той же валентности, — все равно мы можем наблюдать понижение величины радиусов к середине Менделеевской таблицы с очень сильным их увеличением к крайним точкам, занятым благородными газами. Одновременно с этим радиусы ионов повышаются в вертикальном направлении сверху вниз. Эти основные законы на ряду с разобранным выше законом диагональных рядов определяют условия совместного нахождения элементов в кристаллической постройке, где по блестящим выводам основателей современной кристаллохимии именно объем, а не какое-либо другое свойство атома или иона определяет собою законы и тип постройки. Таким образом величина радиусов ионов приводит нас к совместному нахождению элементов, к возможности изоморфного их замещения в кристаллической решетке, подтягиванию более редких ионов к решетке более обычных, что мы называем эндокриптией, словом, к решению целого ряда кристаллохимических задач; при этом мы можем частично заменять определенные объемы, компенсируя их не только по линии радиусов, но и по линии валентности. Из совокупности этих положений в настоящее время и образовалась кристаллохимия, которая гениально была предсказана Менделеевым еще в 1855 г. в его замечательной фразе: „законы, связывающие форму и содержание, т. е. кристаллический вид и химический состав, — самые обильные последствиями

для науки". И к этим пророческим словам Менделеева мы должны присоединить не менее замечательные слова, написанные на полях своей книги Фридрихом Энгельсом: „кристаллография — часть химии".

Пойдем дальше в анализе свойств атомов и ионов. Уже из предыдущего было видно, что в решении ряда задач геохимии огромную роль будет играть величина свободного заряда иона, т. е. то, что мы называем сейчас валентностью, та сила, которой мы заменяем старое понятие сродства. Нет никакого сомнения, что валентность есть одно из важнейших свойств, определяющих энергетические черты химических элементов, и поэтому все то, что мы знаем о валентности — ее четности, или нечетности, непостоянстве у некоторых атомов и постоянстве у других, связи более высокой валентности с более низкими радиусами и с более прочной упаковкой, соотношении валентности (по Вернеру) с координационным числом, а следовательно и симметрией кристаллической постройки, — все это имеет огромное значение для понимания химических и геохимических процессов. Совершенно ясно, что в то конечное уравнение, над которым мы сейчас работаем и которое должно определить направление геохимических процессов, валентность должна войти как одна из важнейших направляющих величин. Неудивительно поэтому, что когда в 1928 г. Картледж предложил для анализа стойкости ионных построек, или, вернее говоря, для определения способности атомов образовывать ионные постройки, воспользоваться некоторым выражением, в котором валентность играла бы преобладающую роль, то это выражение приобрело сразу большое значение в анализе природных процессов. Ионный потенциал Картледжа представляет собою частное от деления валентности на радиус иона. Это выражение физически не вполне понятно, но тем не менее очень удобно и колеблется в пределах от 0.5 до 26. Минимальные величины приходятся на иод, бром, водород, щелочные металлы; весьма низкие величины, порядка единицы, приходятся на одновалентные металлы — медь, серебро, золото; максимальные цифры отвечают вольфраму, танталу, молибдену, кремнию, фосфору. Если мы нанесем величины ионных потенциалов условно, не только для ионов типа благородных газов, но и для вообще всех элементов Менделеевской таблицы, то мы увидим, что максимальные цифры приходятся на четные группы, в частности на группы, делящиеся на 4: с цирконием, титаном, гафнием вначале, никкелем, палладием, платиной — далее, германием, оловом, свинцом — в третьем случае. В Менделеевской таблице мы наблюдаем повышение ионных потенциалов в группе ионов типа благородных газов и далее постепенное падение к концу периода с небольшим двойным максимумом.

Величина ионного потенциала, говорящая нам о стойкости ионных решеток, неизбежно приводит нас к последнему нашему показателю, именно к величине энергии решеток. До последнего времени процесс Борна позволял после ряда сложных путей, требовавших экспериментального определения ряда величин, вычислить энергию решетки

каждого соединения, т. е. величину той энергии, которая выделяется при перемещении из бесконечности рассеянных ионов в единую кристаллическую решетку. Блестящая работа московского физико-химика Капустинского позволила пока только для решеток типа A_nB_m значительно упростить задачу, и формула, данная им под именем „второго закона кристаллохимии", является сейчас крупнейшим орудием для разрешения самых глубоких проблем кристаллохимической и геохимической мысли. В его формулу входят некоторые постоянные величины, в числителе — число атомов данной постройки, произведение их валентностей, а в знаменателе — сумма радиусов ионов. Если мы пожелали бы выразить энергию решетки не на моль, а на единицу числа атомов, нам нужно было бы просто уничтожить первый член в этой формуле. Таким образом в сущности уравнение энергии решетки оказалось аналогичным выражению ионного потенциала и если в последнем случае мы имели просто валентность, деленную на радиус иона, то в данном — получили произведение валентностей, деленное на сумму радиусов. Вычисленная таким образом энергия решетки показывает непосредственную зависимость прежде всего от валентности, ибо в то время как валентность меняется в природных процессах от единицы до пяти и даже шести, величина радиусов ионов в обычных природных сочетаниях изменяется преимущественно в пределах 0.4—1.4, т. е. не больше, чем раза в три.[1] Поэтому мы можем сказать, что в первую очередь валентность определяет величину энергии и поэтому неудивительно, что решетка, в которую входят атомы с валентностью 4 или 3, обладает энергией порядка от 4000 до 2000, что решетка типа хлористого натрия с валентностью единица обладает энергией порядка 250×100 кгкал. на 1 моль, как это видно из прилагаемой таблички (см. выше).

Таблица энергии решеток (в кгкал.)

Валентность катиона	Формула	Пример	Пределы энергии
III	$A_2^{III}B_3^{II}$	Al_2O_3	4000—2000
IV	$A^{IV}B^{II}_2$	TiO_2	3400—1700
IV	$A^{IV}B^{I}_4$	TiF_4	2800—1400
III	$A^{III}B^{I}_3$	BF_3	1800— 800
II	$A^{II}B^{II}$	MgO	1100— 600
II	$A^{II}B^{I}_2$	CaF_2	800— 400
I	$A^{I}B^{I}$	$NaCl$	250— 100

Таким образом мы видим, что весьма простое выражение дает возможность судить об энергии кристаллических построек типа A_nB_m, а для более сложных, при отсутствии пока готовых формул, мы можем пользоваться лишь общими выводами из закона Капустинского, считая, что произведение валентностей ионов, входящих в кристалл, должно быть в числителе, а величины расстояний, т. е. сумма радиусов ионов — знамена-

[1] К тому же в уравнение входит произведение валентности и сумма радиусов, что еще усиливает роль величины W.

телем. Выражение Капустинского напоминает другую формулу, данную еще в 1926 г. Фридрихом для, казалось бы, совершенно иного понятия, именно для твердости, и которая сводилась к частному от деления валентности на атомный объем, т. е. к величине, находящейся в зависимости от величин радиусов ионов. Выражение Фридриха имеет особое физическое и геохимическое значение; мы вернемся к нему в дальнейшем, но сейчас мы должны отметить, что сходство этих двух выражений — Капустинского и Фридриха — является не просто внешним, а связано с тем, что твердость есть не что иное, как выражение свободной поверхностной энергии кристаллической решетки и потому, несомненно, должно быть очень близко связано с энергией решетки в целом.

Еще одно небольшое замечание. Энергия решетки, как мы видели, может рассматриваться как количество теплоты, выделяемое при перемещении иона из бесконечности в кристаллическую постройку; поэтому для того, чтобы охарактеризовать какой-либо процесс величинами энергии решетки, нужно, чтобы ион находился именно в свободном состоянии, т. е. нам необходимо иметь дело с диссоциированными системами. Как мы увидим в дальнейшем, это положение совершенно правильно и находит себе блестящее подтверждение в ряде геохимических задач. Энергия решетки определяет ход кристаллизации из диссоциированных растворов, но требует поправку на энергию диссоциации для тех веществ, которые в данной системе не находятся в состоянии свободных ионов.[1] Наконец, нам мало говорить только о количестве энергии, для нас в связи с общим требованием закона энтропии важен ее характер, ее работоспособность. Последняя в значительной степени определяется особенностями кристаллической структуры, ее симметрией, четностью элементов решетки и тем, что Нигли называет Kristallbauplan. Очевидно, что в конечное уравнение стойкости минералов должен войти член, связанный с этим понятием.

IV. Величина кларков

Я кончил довольно длинное описательное введение, теперь мне можно перейти к анализу самих законов геохимии.

Я уже говорил, что геохимия призвана решать две большие задачи — проблему общего количества элементов и проблему их распределения и перемещения. В сущности оба эти вопроса принадлежат к самым кардинальным проблемам всего естествознания, ибо первая должна ответить на вопрос, почему одних элементов в о о б щ е больше, чем других, вторая — почему одних элементов в данном месте больше, чем других, и каковы те области, в которых данный элемент встречается в больших количествах, и каковы те сочетания элементов, в которых он имеет склонность накап-

[1] Больше того, в случае, если I (энергия ионизации) больше U (энергии решетки), то ионной постройки совершенно не образуется.

ливаться. Таким образом оба вопроса диалектически сливаются в один; в статической его части речь идет о количественном соотношении элементов в определенной системе, в другой — динамической — проблема сводится к выяснению тех путей, по которым, путем миграции, перемещения, рассеяния и концентрации, достигаются эти соотношения. После почти столетней работы в этом направлении накоплено много фактического материала для отдельных областей космоса; в последние годы получены более или менее точные цифры среднего количества каждого химического элемента. Эти величины были названы мною в честь Ф. Кларка к л а р к а м и и могут быть выражены в процентах как весовых, так и числа атомов. Нанося на логарифмическую кривую точки, отвечающие указанным кларкам для каждой отдельной космической системы, как-то: земной коры, метеоритов, атмосфер Солнца или звезд, можно получить характерные кривые, которые показывают соотношение количества атомов в разных частях мироздания. В одних случаях эти кривые более или менее спокойно падают в сторону более тяжелых атомов, что характерно, напр., для атмосфер звезд и было названо мною кривою астрохимической; в других — они образуют резкие пики вверх и вниз, в которых найти определенную закономерность представляется на первый взгляд довольно трудной задачей. В общем, однако, все точки логарифмических кривых ложатся в некоторый пояс, падающий в сторону более тяжелых атомов, причем между количествами избыточных и дефицитных элементов наблюдается различие, определяемое в 10^{13}. В этой кривой мы намечаем пики вверх, т. е. кларки элементов преобладающих, и пики вниз — элементов недостаточных. Детальное рассмотрение этих кривых приводит нас к установлению ряда периодических черт, из которых наиболее характерной является периодичность по четности, периодичность по 4 и по 6. П е р и о д и ч н о с т ь ч е т н о с т и и н е ч е т н о с т и элементов представляется несомненно одним из наиболее основных законов кларков и сводится к тому, что среди трех соседей всегда, или почти всегда, четный элемент обладает более высоким кларком, чем соседний — нечетный. Этот закон четности опирается на несомненную специфическую роль четности в строении ядра, так как различие четных и нечетных величин заряда сказывается как на величине нумера, так и на атомных весах изотопов, на типе изотопов, различии магнитного момента и момента вращения, различии длины пробега протонов при альфа-разрушении, различии хода процессов рядов радиоактивности, в величине энергии по кривой Астона, в построении групп атомов по изоэлектронным уровням и т. д. Этот закон внешне гораздо меньше сказывается в явлениях, связанных с наружными электронными орбитами (различие четных и нечетных валентностей, некоторое различие в потенциале ионизации, проявление четности в термохимических подсчетах некоторых морфотропных рядов, влияние на координационное число, симметрию кристаллов, на последовательность кристаллизации и т. д.), но во всяком случае и в этой области, связанной с Менделеевской таблицей, играет

гораздо бо́льшую роль, чем мы это до сих пор считали. Прав был Винасса да-Реньи, когда он говорил, что „законы четной симметрии принадлежат к важнейшим общим законам природы".

Переходим к закону четырех. Второй периодический закон кривых кларков связан с величинами атомных весов и показывает огромное преобладание элементов типа $4q$ по сравнению с типом нечетных, среди которых преобладает $4q+3$. В данном случае мы имеем проявление несомненно свойства ядра, а не наружных электронов, ибо тип $4q$ очень тесно связан с наличием гелио-групп в составе ядер, чем и определяется особая устойчивость этих построек.

Но кроме этих двух периодических законов в 1932 г. одновременно мною и Зондером в Цюрихе был формулирован третий периодический закон, необычайно определенный и очевидный, который устанавливает периодичность кларков через каждые $6+12$ химических элементов. Эта периодичность со всей отчетливостью сказывается не только на кривой химического состава земной коры, но даже на кривой состава животных организмов (в том числе и человека) — в своей основе она должна быть связана не с ядром, а со строением наружных оболочек. Действительно, до сих пор мы не имеем каких-либо ясных данных, которые позволяли бы установить связь этого закона с периодичностью самого ядра; только некоторые данные кривых Покровского, Гапона и Зоммерфельда, отчасти кривой упаковки по Мейеру позволяют думать о существовании в некоторых ядрах периодичности этого типа; к этому же приводит и периодичность радиоактивных элементов — калия и рубидия, отделенных друг от друга числом элементов $6+12$; некоторое наведение мы имеем при анализе атомов по изоэлектронным уравнениям, о чем я писал в первом томе своей „Геохимии". Но все это недостаточные данные, которые заставляли бы установить с несомненностью связь этого закона со строением ядра; очевидно, что гораздо отчетливее зависимость этой периодичности от строения наружных электронных орбит, т. е. связь ее с менделеевской системой в целом и с моделью Бора. В 1932 г. я систематически сравнил величины кларков и строение атомов и, в частности, установил их зависимость от скачков по модели Бора, найдя для нее некоторое математическое выражение, но делал при этом неверный вывод о том, что мы имеем дело все же с влиянием самого ядра. Ту же ошибку, в еще более определенной форме, повидимому, делал и Зондер, который на основе сформулированного им закона пытался построить само ядро по законам кристаллографии. Между тем точное установление связи между кларком и строением атома неизбежно вело к необходимости установления непосредственной зависимости между геохимическими процессами и строением наружных электронных оболочек. Эта мысль, частично лежавшая в основе обобщений Гольдшмидта, частично намечавшая связь кларков с кривою атомных объемов (согласно И. Заславскому), неизбежно заставляла рассматривать существующие ассоциации элементов не только как первич-

ную совокупность атомов, а как некоторое закономерное скопление, связанное с законом перемещения и миграции химических элементов. И поэтому совершенно очевидно, что для правильного решения вопроса о природе кларков надо было обратить все внимание не столько на анализ их связи с ядром — в тех явлениях, которые блестяще раскрываются современными законами радиоактивности, — сколько изучить динамику процесса их образования, т. е. ту энергетическую обстановку, которая приводит к накоплению определенных элементов, в определенном сочетании с другими элементами в определенных частях мироздания. Заканчивая свой доклад в общем собрании Академии Наук два года тому назад, я указывал, что ассоциации химических элементов в определенных природных системах должны рассматриваться как своего рода показатель устойчивости и стойкости этих элементов по отношению к окружающим их условиям и что в некотором отношении эти системы можно сравнивать с определенными уровнями энергии. Но если первичная устойчивость самого атомного ядра являлась непосредственно решающей только для сравнительно узкой области космических процессов, то в части непосредственно окружающей нас природы речь идет не об относительной устойчивости самих ядер, а о стойкости тех систем электростатического характера, которые определяются строением и природой наружных оболочек атомов. Вот этот путь и был выбран мною в анализе геохимических процессов и привел меня к формулировке нового энергетического закона в области геохимии.

V. Процессы геохимической миграции

Геохимические системы. Среди разнообразных геохимических процессов земной коры, для которых имеются точные эмпирические данные, мы различаем три большие группы явлений. С одной стороны геохимическая миграция элементов, связанная с охлаждением магматических очагов, к которой, в сущности, относится около 95% всех природных сочетаний минералов и химических элементов. Вторая группа явлений связана с процессами перемещения и миграции химических элементов на земной поверхности (в гипергенной обстановке). Эта группа весьма сложная, связанная с разнообразием и изменчивостью поверхностных факторов, тесно связана с деятельностью живых организмов и самого человека и ход ее процессов требует еще углубленного геохимического и энергетического анализа. Наконец, к третьей группе процесса мы относим явления перегруппировки химических элементов при процессах метафоризма, что практически мы сейчас можем оставить без внимания, поскольку метафоризм не ведет к крупной пространственной миграции химических веществ. Очевидно, что в нашем анализе мы должны главным образом остановить наше внимание на законах геохимии охлаждающихся магматических масс и попытаться в многообразии образующихся при этом сочетаний найти общие законы.

Мы знаем, что дифференциация элементов при охлаждении магмы, независимо от вопроса о том, почему она происходит и какие силы при этом преобладают, в общем идет в определенную сторону и заключается в последовательном выделении из насыщенных газами расплавов твердого кристаллического вещества, в обособлении погонов летучих компонентов и оставлении некоторого остатка, который из расплавленного состояния через флюиды превращается в остаточные водные растворы. В этом сложном физико-химическом процессе, изученном мною детально в моей работе о пегматитах, мы опять-таки, независимо от тех или иных гипотез о ходе процесса, можем выделить следующие отдельные, наиболее характерные и с физико-химической точки зрения наиболее замкнутые системы, а именно прежде всего — протокристаллизацию, т. е. группу тех минеральных тел, которые раньше других выделяются в начале процесса охлаждения магмы и которые мы, таким образом, будем называть протопородами, протоминералами, протокристаллами или протоэлементами, внося в эту приставку „прото“ только чисто хронологический момент. Ко второй системе мы относим остаточные расплавы — флюиды, многообразие и сложность путей кристаллизации которых, опять-таки независимо от того, как они получаются (являются ли они самостоятельными дериватами каких-то более ранних процессов охлаждения, или же это продукты разобщения элементов при самом процессе охлаждения), — все равно независимо от того, как мы будем смотреть на ход охлаждения, — всю совокупность минералов, флюидов, растворов и элементов, связанных с этими конечными стадиями, мы будем называть пегматитами, или конечной — телокристаллизацией. Одновременно с этим из охлаждающихся расплавов будут выделяться, или путем ликвации в жидком виде, или путем дестилляции, комплексы летучих компонентов, которые будут образовывать в своей совокупности третью систему или, вернее говоря, ряд погонов, которые мы будем называть пневматолитами и гидротермалитами По существу это будет область рудных жил. В результате охлаждения той или другой системы мы получим некоторый остаток, это будут с одной стороны остаточные растворы земной поверхности и гидросферы, с другой — остаточные газовые системы нашей атмосферы. Таким образом мы получаем еще две геохимические системы, еще два комплекса элементов, закономерно связанных с общим ходом охлаждения магматических систем.

Протокристаллизация. Теперь попробуем, на основе имеющихся данных, проанализировать каждую из приведенных систем и при этом остановим особое внимание на тех многочисленных и очень ценных полуэмпирических, полутеоретических законах, которые давно уже формулированы, и которые весьма удачно определяют целый ряд моментов в истории этих процессов: закон Оствальда об отдельных ступенях процессов, закон вант Гоффа о двойных соединениях, минералогическое правило фаз Виктора Морица Гольдшмидта, законы эвтектической кристаллизации Фохта и ряд других, из которых мы особо отметим правило

Розенбуша о порядке кристаллизации и серии замещения Боуэна. Последние два чисто эмпирических закона вводят нас в очень любопытную закономерность, смысл и значение которой до последнего времени нам однако не были известны. Правило Розенбуша говорит, что порядок кристаллизации вообще в схеме следующий: сначала акцессорные минералы — циркон, апатит, руды металлов и ряд других, потом окрашенные силикаты магния и железа, далее силикаты с теми же элементами, но частью с кальцием, далее — бесцветные кальциевые полевые шпаты, еще далее — щелочные полевые шпаты и в конечном результате — кварц. Это правило, по мнению Розенбуша, является почти обязательным для всей магматической кристаллизации и действительно практически осуществляется не менее чем на 90 %. По этому правилу первые минеральные комплексы должны состоять из соединений тяжелых металлов, особенно железа, титана, богатых к тому же магнием и отчасти кальцием. Действительно к той группе, которую мы могли бы назвать протопородами, мы должны отнести дуниты, перидотиты, базальты, отчасти породы типа габбро, кристаллизация которых начинается при высокой температуре, порядка 1600°, и заканчивается около 1000°. С этой группою пород связано большое количество полезных ископаемых, как-то: алмаз, платина, хромовые руды, асбест, магнезит, тальк и др. Крупные месторождения Бушвельдского комплекса в Южной Африке, ряд уральских месторождений в ультраосновных и основных породах — дают нам прекрасный материал для суждения о последовательном ходе кристаллизации этих начальных стадий застывания глубинных магм. Мы могли бы свести последовательное выпадение минералов на основе изучения большого количества месторождений к следующему ряду: алмаз, металлические железо и никкель, хромит, шпинель, магнетит, ильменит, самородная платина, осмистый иридий, оливин, пирит, бронзит, гиперстен, диаллаг, диопсид, роговые обманки, актинолит, плагиоклазы, сульфиды никкеля, железа и мышьяка, соединения платины с сурьмой, серой и мышьяком. При дальнейших процессах, связанных уже с воздействием горячих водных растворов, образуются: змеевик, хлорит, хром хлорит, асбест, тальк, магнезит, магниевые силикаты, никкелевые силикаты и глинистые продукты их разрушения. Какие же элементы входят в состав приведенных минералов?

Ведущие: **Mg, Si, Ti, Fe, Ni.**
Главные: **C, O, Ca, Cr, Pt,** Na, Al, P, **S,** Cl, V.
Дополнительные: Sc, Co, Cu, **Zn, Mo.**
Акцессорные: Sr, **Zr,** Nb, Ag, Ta, **W,** Re.
(Четные элементы набраны жирным шрифтом).

Произведем анализ приведенных нами выше эмпирических данных.

Прежде всего бросается в глаза, что мы имеем дело с элементами, в подавляющей части четными. Если нанести все указанные элементы на Менделеевскую таблицу, то мы увидим, что они занимают как раз середину

длинных периодов, т. е. тех, что названы были Гольдшмидтом сидерофильной группой. Вместе с тем мы заметим, что к этой группе подтягивается ряд соседних элементов, как титан, олово, тантал, ниобий и др.[1] Всего на четные элементы с подавляющим количеством четных изотопов приходится 95%, причем весьма любопытно, что ведущие и главные элементы все построены по типу $4q$.

Отметим и вторую характерную черту элементов протокристаллизации. Главные элементы принадлежат к семейству железа, т. е. связаны с заполнением внутренних, а не внешних орбит, от чего, как мы видели, зависит и ряд специальных черт атомов.

Третья черта — валентность: 12 элементов обладают валентностью 4; 10 — валентностью 2; 8 — валентностью 3; 4 — валентностью 5 и у 4 валентность равна единице. Таким образом как вывод — элементы обладают высокой валентностью и притом в подавляющем числе валентностью четной.

Четвертой чертою является характерная особенность величины радиусов ионов. Если исключить бериллий и бор, то, в сущности, все наименьшие катионы приходятся как раз на протоэлементы, именно элементы с радиусом порядка 0.50 до 0.80 онгстрема. Таким образом мы имеем дело здесь с наиболее плотными кристаллическими структурами; с этим связан и четный характер координационных чисел (6, 4, 8), а также четная симметрия, частью кубическая, частью тетрагональная. Преобладание кристаллов с осями симметрии четверного порядка среди протоминералов ранних выделений является весьма характерным.

Пятая черта протоэлементов — весьма высокий коэффициент стойкости связи, не ниже 100—350 (один только магний не достигает этих пределов). Для потенциала ионизации имеются также самые высокие величины, известные нам для нормальных катионов типа благородных газов.

Шестая черта — замечательно характерные величины ионных потенциалов Картледжа; самые высокие цифры для катионов, порядка 5—16, приходятся на протогруппу.

Наконец основной вопрос — высокие величины энергии кристаллических решеток. Если мы не можем их полностью точно подсчитать, то все же, беря в числителе величины валентности, а в знаменателе радиусы ионов, мы должны сказать, исходя из изложенного, что при протокристаллизации имеем дело с решетками, выделяющими максимальное количество энергии, т. е. наиболее отвечающими закону энтропии.

Итак мы можем сделать вывод: элементы протокристаллизации обладают высокой четной валентностью, максимальным радиусом ионов, четной симметрией, довольно высоким координационным числом, наивысшей

[1] См. замечательные анализы уральской платины В. Ноддака в статье А. Е. Ферсмана (1933).

величиною ионного потенциала и коэффициента крепости связи; иначе говоря, протоэлементы обладают максимальной устойчивостью их ядер и максимальной стойкостью в механическом, химическом и электростатическом отношениях, что связано с особенностями как строения ядра, так и строения наружных электронных орбит. Отсюда вытекают и основные, характерные геохимические особенности протокристаллизации.

Первая особенность — высокая твердость, дающая наивысшие величины, для алмаза — 10, в холодных частях процесса, опускающаяся до единицы (тальк). Если действительно твердость есть выражение свободной поверхностной энергии кристаллов, то неудивительно, что самое твердое вещество принадлежит к первым продуктам протокристаллизации с высокой валентностью и низким радиусом иона.

Вторая особенность: поскольку сама протокристаллизация представляется длительным процессом и слагается из ряда моментов (более ранних и более поздних) выделения кристаллов, то в ней мы наблюдаем совершенно определенную последовательность выпадения элементов в порядке понижения той энергии решеток, о которой мы говорили выше.[1]

Третьей характерной особенностью протокристаллизации является достройка внутренних орбит. Отсюда вытекает исключительной важности вывод, который еще недостаточно оценен в полевой работе и напр. в методике разведки, что главные протоэлементы обладают парамагнитными свойствами малосимметричных ионов, что связано с недостроенными внутренними орбитами. От этого же зависит интересное явление, определяющее столь характерные черты красочности горных пород, именно: черные, серые и зеленые тона пород и минералов протокристаллизации мы должны противополагать светлым желтым, розовым, белым тонам конечных гранитов и пегматитовых жил. Все разделение, применяемое в петрографии, на бесцветные и окрашенные, так называемые фемические или меланократные и на бесцветные, лейкократные минералы находит себе яркое выражение в особенных чертах ионов протокристаллизации. Темные тона базальтов отвечают тем законам окраски ионов внутренних орбит, при которых более высокая степень окисления закономерно ведет к рыжим, красным и бурым тонам; все разнообразие географических ландшафтов — районов светлых гранитов или темных базальтовых или дунитовых куполов и ярких бокситовых продуктов окисления последних — находит себе объяснение в специфических особенностях несимметрического строения внутренних недостроенных орбит атома.

В области протокристаллизации мы наблюдаем замечательный параллелизм между характерными чертами элементов и их применением в промышленности; самые распространенные элементы этой группы, как магний,

[1] Параллельно с этим идет в ходе кристаллизации закономерное изменение и всех основных показателей элементов с постепенным понижением четности, валентности, твердости и т. д.

кальций, кремний и железо, являются в сущности основой строительной техники. Их четность и симметричность не только наружных электронов, но и внутреннего строения ядра, находит себе выражение в технической ценности соединений этих металлов. К этой же группе относятся вещества, обладающие особой огнеупорностью, т. е. весьма высоких температур плавления, что закономерно связано с рядом вышеприведенных свойств: таковы хромит, шпинель, корунд, тальк, магнезит. Сюда же относятся все элементы устойчивых металлических покрытий, ибо именно трудная окисляемость их вытекает из строения атомов; таковы никкель, хром, платина, золото и др.; и наконец, сюда же относятся наиболее стойкие химические соединения, применяемые в химической аппаратуре — платина, цирконий, ниобий, тантал.

Я остановился весьма подробно на элементах протокристаллизации, так как хотел на этой группе как на примере показать, как, исходя из анализа тех величин, которые мы рассмотрели во введении, можно вывести ряд характерных геохимических черт. Совокупность исследованных коэффициентов, очевидно, будет в будущем связана в единое уравнение энергетики кристаллов и явится основой всех геохимических законов распространения и последовательности не только самих элементов, но и тех соединений, которые из них образуются, и тех сочетаний минералов, которые приводят к определенному их парагенезису в месторождениях и горных породах земной коры.

Пегматиты. Перехожу теперь ко второй группе пород, именно к остаточной кристаллизации, к которой мы относим разного рода гранитные пегматиты, типичные носители редких металлов, драгоценных камней и соединений редких щелочных металлов. Детальное изучение пегматитов позволит сразу перейти к тем основным положениям, которые были формулированы в моей монографии, посвященной этим образованиям, и которые сводятся к нижеследующему списку последовательной кристаллизации основных минералов пегматитовых жил: монацит, ортит, черные соединения титана, ниобия, тантала и урана (с некоторым количеством железа и кальция), соединения циркония, соединения бора (турмалин), полевые шпаты и кварц, соединения бериллия, силикаты натрия, лития, цезия и рубидия; а далее — соединения с содержанием фтора, гидроксила и т. д. В длительном процессе кристаллизации — от 800 до 100° — намечаются отдельные фазы этого процесса, в которых химические элементы следуют вышеприведенному порядку. Характерными элементами пегматитовых жил являются нижеследующие:

Элементы ведущие: Al, **O, Si,** P, Na, K, Li.
„ главные: H, **Be,** B, F, Sc, Mn, Y — **Zr, Hf.**
„ дополнительные: S, **Ca, Ti, Fe,** Ga, Rb, Cs, Nb, Ta, **Mo, Sn, W, Th, U.**
„ акцессорные: **He, C, Mg,** Cl, Cu, **Zn, Ge, Sr, Ba,** Re, Au, Tl, **Pb,** Bi.

(Четные элементы набраны жирным шрифтом).

Из приведенного списка мы видим, что четных элементов здесь относительно немного и что основные, ведущие элементы, за исключением кислорода и кремния, принадлежат к элементам нечетным.

Рассмотрим характерные черты минералов и элементов конечной кристаллизации. Прежде всего мы должны обратить внимание на то, что нанеся приведенные выше элементы на Менделеевскую таблицу, мы увидим, что они занимают поле литофилов, налево от центральных частей длинных периодов, т. е. принадлежат к типичным ионным постройкам типа благородных газов. Приводимая ниже табличка, как вывод из большой исследовательской работы, проделанной мною в течение 20 лет над геохимией пегматитовых жил, показывает, каковы соотношения элементов различных типов в продуктах прото- или телокристаллизации.

Проценты в протокрист.		Проценты в пегматитах	Соотношение
$4q$	89	75	: 1.2
$4q+1$	7.5	22.0	× 3
$4q+3$			
Четных катионов .	20.3	0.7	: 30

Из этой таблички мы видим, что среди катионов в протокристаллизации четные элементы в 30 раз превышают количество этих же элементов в конечной кристаллизации, что в ней щелочные металлы увеличиваются в 5—7 раз, тогда как магний падает в 150, железо — в 25, марганец — в 13 раз; в то время как в протокристаллизации количество элементов типа $4q$ в 12 раз превышает нечетные, в конечной, пегматитовой кристаллизации это количество превосходит всего лишь в 3.5 раза и на видное место выходят элементы $4q+3$. Очень любопытны данные и для валентностей: 12 элементов обладают валентностью равной единице, 9 — валентностью 2, столько же валентностью 3 и 4, 2 элемента — валентностью 5, иначе говоря, преобладает валентность: 1, 3, 2, 4, 5, причем в последовательном ходе процесса кристаллизации валентность меняется главным образом так: сначала 3 и 5, затем 4 и 3, далее 2 и 1. Итак, четная валентность уступает нечетной, среди которой преобладающее значение принадлежит валентности 1.

Очень характерно преобладание крайних, особенно больших величин радиусов ионов. Мы наблюдаем здесь самые малые радиусы бериллия и бора, однако преобладающая часть катионов принадлежит к самым большим — от 1.3 до 2.3 онгстремов; достаточно привести список этих элементов, накапливающихся в конечных фазах телокристаллизации: водород, иод, фтор, стронций, барий, калий, рубидий, цезий. Благодаря этому мы имеем дело с малой компактностью решеток, большим их объемом и координационным числом (отвечающим малой устойчивости), значительной частью или нечетным или отвечающим числам 3, 6, 12. Симметрия кристаллической решетки вытекает из величины валентности

и координационных чисел; характерна роль тригональных осей, образующих или кубические или тригональные кристаллы. Кварц, берилл, слюды, хлориты, роговые обманки, шерл и длинный список минералов пегматитов относится именно к таким тригональным или тригоналоидным решеткам. Характерны также величины связи согласно коэффициента стойкости; они не превышают 100 и в ходе последовательной кристаллизации постепенно падают; точно также и потенциал ионизации по величине наименьший и постепенно падает в ходе процесса. Ионные потенциалы также весьма низки, в ходе процесса тоже понижаются. Энергия решетки падает катастрофически с относительно высокой величины, выражаемой несколькими тысячами кгкал. на 1 моль, до нескольких сот в конечных продуктах кристаллизации. Итак, переходим к выводам.

Все характерные свойства элементов конечной кристаллизации обратны по знаку и по величине тем, которые типичны для протовыделений. Мы имеем дело с минимумом устойчивости ядер и минимумом стойкости наружных электронных оболочек. В ходе процесса от начальных стадий протокристаллизации до конечных точек пегматитовых расплавов процесс идет в одном направлении и одновременно с падением энергии решетки падает твердость, усиливается растворимость, увеличивается подвижность системы, наступает гидролиз соединений и их миграция. Появляются новые практические ценности: вместо элементов четных и устойчивых (которые, впрочем, частично характерны и для начальных стадий пегматитов, как ниобий, тантал, цирконий) появляются элементы одновалентные (литий, цезий, рубидий, фтор), т. е. группа элементов промышленности „редких металлов“.

В этом постепенном процессе мы наблюдаем свою периодичность: при общем ходе всего магматического процесса охлаждения в сторону

Таблица кристаллизации халкофильных пневматолитах и гидротермалитах

Элементы	Mo	Re	Sn	W	Bi	Fe	Au*	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Ag	Sb	As	Hg
Температура осаждения .	600°		500°			400°			300°			200°		100°		100°
Валентность	IV	IV	IV	IV—VI	III	II—III	I	I—II	II	II	II	II	I	(III)	(III)	I—II
Радиус иона	0.68	0.68	0.74	0.68	—	(0.67) 0.83	—	0.96	0.83	1.32	0.78	0.82	1.13	—	—	1.12
Энергия решетки	ок. 4000 — 3000 кал.					ок. 850	?	?	850	550	800	800	450	(3000)	(3000)	450
									$U-E$ = ок. 500					ок. 500		

* Совершенно неясно положение Au, хотя Горностаев (1933) относит золото полностью к более поздним процессам с другими элементами валентности 1. Энергия решетки U дана лишь ориентировочно в кгкал.

понижения энергии и, следовательно, стойкости, мы наблюдаем тот же закон и в каждой отдельной физико-химической системе как в протокристаллизации, так и в отдельных этапах конечных выделений.[1] Значение этой периодичностп для понимания геохимии природного процесса, повидимому, очень велико и обещает привести к ряду исключительно важных выводов.

Халколиты. Мы переходим к третьей геохимической системе, которой мы коснемся очень кратко, ибо уже предыдущий анализ основного процесса охлаждения нам показал главнейшие геохимические и геоэнергетические черты природных явлений. Как мы видели, еще в ранних стадиях охлаждения силикатных расплавов идет обособление металлов, занимающих середину или правую часть длинных периодов Менделеевской таблицы, т. е. тех элементов, ионы которых не носят характера благородных газов, а принадлежат к несколько более сложным группировкам (частью с заполнением внутренних орбит или с 18—20 электронными орбитами). Эти элементы накапливаются в разнообразных жилах рудных месторождений и с ними связаны самые крупные проблемы практического использования тяжелых металлов, как-то: молибдена, олова, вольфрама, висмута, меди, серебра, цинка, свинца и т. д. Мы знаем, что порядок осаждения этих элементов в жильных комплексах был намечен чисто эмпирически за последние 20 лет Эммонсом, Линдгреном и Ниггли, причем можно дать нижеследующую таблицу последовательности выделения металлов в виде преимущественно сульфидных, а частью селенистых или теллуристых соединений; в этой же таблице мы сопоставим валентность их в соединениях, вероятную температуру осаждения, радиусы ионов металлов и примерные величины энергии решеток основных кристаллических систем:

[1] Так в гранитной и пегматитовой кристаллизациях мы наблюдаем наложение на общий длинный период некоторой вторичной периодичности, отвечающей перелому процесса при начале фазы F.

Из приведенной таблицы мы видим, что последовательность выпадения несомненно в общем закономерна и может быть сведена к постепенному понижению валентности и увеличению радиуса ионов. Однако, в этой системе особое положение занимают висмут, сурьма и мышьяк, которые выпадают совершенно из намеченного порядка и не укладываются в схему понижения энергии решеток. Однако, если мы вспомним, что сульфиды именно этих металлов находятся в водных растворах в недиссоциированном состоянии и решетки их несоизмеримы с другими, то мы должны принять во внимание, что энергия, выделяемая при кристаллизации этих сульфидных соединений, будет равняться теоретической энергии решеток минус затрата энергии на ионизацию частиц. Если по величине потенциала ионизации вычислить число калорий, которое нужно затратить на последнюю работу, и вычесть это число (порядка 2500 калорий), то мы получим величину свободной энергии кристаллизации Sb_2S_3 и As_2S_3 всего лишь в 400—500 больших калорий, что поставит сурьму и мышьяк совершенно правильно в общий ряд.[1]

Таким образом в этой геохимической системе со всей определенностью вырисовывается последовательность в сторону понижения энергии кристаллизации, и эта последовательность, в общем, может быть сопоставлена с последовательным рядом элементов в Менделеевской таблице. Этот вывод имеет огромное теоретическое и практическое значение, так как намечает пути более углубленного изучения соотношений сульфидов в природных месторождениях и объясняет законы геохимических концентров, т. е. законы пространственного распределения элементов вокруг охлаждающихся очагов. Ореолы рудных месторождений, вытянутые цепи с зональными скоплениями металлов, большие пояса руд, как монголо-охотский или южно-китайский, тянущиеся на тысячи километров, — все это сейчас из области законов эмпирического характера переходит в область точных математических подсчетов, и эти геохимические природные явления оказываются функционально связанными со строением атома и его характерными чертами в Менделеевской таблице. Закон понижения валентности и энергии или, как я кратко его называю, з а к о н п а р а г е н а лежит таким образом в основе тех грандиозных рудных поясов, которые мы изучили в последние годы и среди которых монголо-охотский пояс занимает особенно наше внимание: от пустыни Гоби до Даурии, дальше через Манчжурию в район рек Селенджи и Зеи, у Охотского моря поворачивая на северо-запад, огибая Лену, образуя Верхоянский хребет и кончаясь у Ледовитого океана. Я определил первоначально его длину в 1400 км, новые работы протягивают его на 2500 км. В нем элементы распределены в определенном порядке сообразно с той последовательностью, о которой я говорил выше: по оси — элементы более высоких

[1] Этот случай наводит на мысль, что вообще в уравнение последовательности кристаллизации должна входить и степень диссоциации соединений.

температур, т. е. средней части таблицы, по периферии — элементы ее правого конца.

Гидросфера. Очень кратко коснемся двух последних геохимических систем — гидросферы и атмосферы.

Прежде всего несколько слов о проблеме геохимии океана. Построенные мною кривые кларков океанических вод показывают замечательное явление. Кривая нечетных впервые в анализе природных систем оказывается выше кривой четных; валентность элементов исключительно низкая, растворимость большая; наблюдается накопление ионов с максимальными радиусами; энергия решеток продуктов кристаллизации из водных растворов океанов, морей, озер — минимальная. Все это настолько характерно, что не может не рассматриваться как крайнее развитие тех закономерностей, которые мы положили в основу изучения охлаждения природных геохимических систем. Не менее характерна картина и самих осадков из концентрированных водных растворов. Я не буду сейчас на них останавливаться, а только укажу, что в них наблюдаются все те же закономерности: сначала выпадают элементы четные с большей валентностью; с малым радиусом ионов; постепенно четность сменяется нечетностью, валентность падает, радиус ионов увеличивается.

Действительно, достаточно привести по схеме вант Гоффа лишь последовательность изменения радиуса ионов в порядке кристаллизации соляных растворов, чтобы видеть значение наших выводов:

Катионы	Si	Al	Fe	Ca	Mg*	Na	K	Rb	Cs	—
Радиусы . .	0.39	0.57	0.67	1.06	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65	—
Анионы				CO_3		SiO_4		Cl	Br	I
Радиусы . .				2.57		2.90		1.81	1.96	2.20

Процессы поверхности. В тесной связи с процессами накопления веществ в океанах стоит ход процессов на твердой земной оболочке, где почвенные процессы задерживают ряд химических элементов разрушения и в сложных реакциях земной поверхности ведут к осаждению гидратов окислов различных элементов. Кислородный потенциал и концентрация водородных ионов определяют последовательность осаждения этих соединений и нижеследующая табличка связывает эту последовательность с величиной p_{H_2}, валентностью, ионным потенциалом и геохимическими особенностями.

* Как и в других случаях, Mg не вполне укладывается в схему. Типичный элемент протокристаллизации, магний, тем не менее обладает двойственной природою в геохимических процессах, что мне непонятно с точки зрения его строения.

Схема выпадения гидратов окисей в зоне гипергенеза

Величина p_H . . .	0		1		2		3		4		5		6		7		8		9—10		11—12		13		14	
Ионный потенциал	10	7.5	7.7	7.0	7.3	5.0	4.0	5.9	5.9	4.5	4.3	4.8	5.3	3.0	2.8—3	2.4	2.7	2.2	2.6	2.0	1.5	1.3	1.0	0.7	0.6
Валентность . . .	IV	IV	IV	V	V	IV	IV	IV	II	III	III	III	III	II	II	II	II	II	II	II	II	I	I	I	I
Химич. элементы .	Si	Ge	Mn^{IV}	Nb	Ta	Zr	Th	Ti	Be	Fe^{III}	Mn^{III}	Ga	Al	Cu^{I}	Fe^{II}	Y—Ce	Co	Zn	Mn^{II}	Mg	Ca	Ba	Li	Na	Rb	Cs
Генетич. области .	Арктика (торфяники) средние широты реки океан пустыни																									
Характер растворов	Кислые растворы понижение кислотности → щелочные растворы																									

Что мы видим в приведенной таблице? Замечательную закономерность. Последовательность слева направо отвечает гидролизу соединений от кислых к щелочным растворам. Величина концентрации водородных ионов растет. Валентность падает, радиус ионов увеличивается; ионный потенциал от 10 падает до половины. Энергия осаждающих тел последовательно постепенно падает. И если мы эту схему перенесем на земную кору и посмотрим географию этой таблицы, то мы увидим, что левые ее части отвечают процессам арктики, далее следуют процессы торфяников наших средних широт; при величине концентрации водородных ионов 7—9 p_H мы переходим к соляным водам океана и бассейнам степного климата и заканчиваем нашу таблицу в правой ее части в областях пустынного режима. В условиях арктики выпадают лишь левые части таблицы, в условиях пустыни — все; граница осаждения перемещается вправо.

Атмосфера. Атмосфера представляет собой накопление основных летучих элементов, с минимальным потенциалом ионизации, с ионным потенциалом порядка единицы или нуля, с величиной коэффициента стойкости около единицы, с самыми большими радиусами ионов порядка двух онгстремов; преобладают элементы нечетные, так как имеющиеся четные элементы носят или вторичный характер (как кислород), или же относятся к инертным редким газам; на Менделеевской таблице мы имеем дело с концами длинных периодов, смыкающихся в нулевой группе благородных газов. Геохимически и геоэнергетически необычайно отчетливая картина наиболее подвижных, наименее стойких атомов земной коры.

VI. Общие выводы и заключение

Я закончил беглый обзор основных стадий природных геохимических процессов. Я не остановился на ряде деталей, совершенно не касался сложных гипергенных процессов, но должен сказать, что и в них мы наблюдаем все те же закономерности. Мы можем перейти к некоторыми выводам в нашем анализе природных явлений.

В сложной, длительной цепи идет разделение того первичного клубка химических элементов, которые положили начало нашей планете. Эта последовательная дифференциация, исходя из каких-то нам пока еще незнакомых первичных соотношений, определяемых, очевидно, устойчивостью ядра, в результате сложных процессов миграции, приводит к образованию отдельных дифференциатов, накапливая одни элементы в одних системах, рассеивая их в других. Законы дифференциации не носят абсолютного характера, лишь постепенно качественно и количественно меняются первичные соотношения, в своем ходе подчиняясь определенным законам последовательного разделения на системы с малым запасом свободной энергии и на остаток с большим запасом. Законы энергетики объясняют нам ход этого процесса, следующего, прежде всего, в основном закону энтропии, подчиняющегося принципам Ле Шателье и Оствальда, в общем отвечающего закону „максимальной работы" Бертело, но, что особенно важно, полностью следующего закону Гесса. Сочетания элементов и минералов в природе, кларки отдельных геохимических систем, рассеяние и концентрация элементов, состав горных пород и их соотношения не случайны.[1] Закон, управляющий сочетанием элементов и их соединений, закон их парагенезиса, применяя старый термин Брейтгаупта, мы можем назвать кратко „парагеном". Под парагеном мы разумеем ту функциональную зависимость, которая существует между последовательным переходом элементов в геохимических процессах из одного энергетического состояния в другое на основе свойств их атомов и ионов. Уравнение парагена еще не составлено; мы еще не можем в точности сказать, каковы будут основные величины, которые дадут возможность математически точно предусмотреть ход геохимических процессов, но мы уже сейчас знаем, что в числителе парагена будут стоять валентности химических элементов, что в знаменателе будут радиусы ионов или атомные объемы, что поправочные коэффициенты на поляризацию уточнят цифру знаменателя, а цифры числителя должны получить уточнение в коэффициентах геометрии кристаллической решетки; наконец, особый член уравнения определит работоспособность энергии кристалла на основании закона четности. Уравнение парагена связывает с ходом кристаллизации

[1] Я должен напомнить замечательную фразу минералога и петрографа П. Чирвинского, сказанную 15 лет тому назад и в сущности понятную только в свете современных идей: „горные породы — это кладбища элементов на пути к энтропии". В сущности, эта фраза могла бы служить эпиграфом к моему докладу.

последовательное понижение: валентности, четности, ионных потенциалов, коэффициента стойкости, потенциала ионизации, симметрии, изменение координационных чисел, степени изоморфного замещения, твердости и, главное — понижение величины энергии решетки и в особенности ее работоспособности; одновременно с этим закон парагена определит повышение радиуса ионов, атомных объемов, растворимости, „чистоты“ химических соединений и постепенное усложнение самих построек: от строений, выражаемых точкою, через решетки вида цепей, мы переходим к строению пластин, заканчивая сложными структурами в трех измерениях. Закономерность этих соотношений в значительной степени облегчается тем, что подавляющая часть природных кристаллических построек относится к постройкам ионным, координационным, с открытыми связями, и что на более сложные группировки атомного, металлического или закрытого молекулярного типа приходится значительно меньше 1%. Последовательность перехода в земной коре элементов в менее подвижные системы следует порядку понижения величин устойчивости и стойкости элементов во внутриатомном, электростатическом, химическом, механическом и энергетическом отношениях.

Закон парагена может быть подвергнут анализу и пространственно; он определяет наравне с хронологической последовательностью распределение химических элементов от глубин земной коры к земной поверхности. Кларки отдельных геосфер являются не чем иным, как отдельными этапами в процессе дифференциации элементов. С нашей точки зрения — это определенные уровни геохимической энергии, начиная с глубоких зон протокристаллизации с типичными сидерофилами Гольдшмидта, до верхних гранитных пород телокристаллизации, где земная поверхность замыкается наиболее конечными формами в общем ряду парагена — гидросферой и атмосферой. Свободная, работоспособная энергия остаточной системы увеличивается по мере приближения к биосфере и весьма вероятно, что в условиях земной поверхности, там, где законы жизни и деятельности человека внедряются в геохимические процессы природы, там их энергетика часто имеет обратный знак (Джинс).

Наконец, закон парагена тесно связывает распределение элементов во времени и в пространстве в самой Менделеевской таблице, намечая передвижение от середины ее длинных периодов в особенности влево (частично влево и вверх) и в меньшей степени — вправо (и вверх), заканчивая ход процесса дифференциации элементов образованием атмосферы из благородных газов, стоящих на конце периодов. Анализируя природные процессы, мы неизбежно подходим к тем замечательным идеям, которые намечены были В. И. Вернадским еще 15 лет тому назад и которые можно формулировать следующим положением: химические элементы по своим геохимическим чертам разбиваются на две группы — элементы концентрации и элементы рассеяния. Для обеих — концентрация или рассеяние являются их наиболее

устойчивой формою, отвечающей закону энтропии. К элементам концентрации принадлежит больше 80% четных атомов с большей устойчивостью самих ядер, с большей стойкостью наружных орбит, с большими величинами коэффициента стойкости и ионного потенциала С точки зрения промышленного использования мы наблюдаем в этой группе крупные скопления с 10^{40} атомов в одном месторождении; эта группа занимает середину и верх Менделеевской таблицы. Иные черты у элементов рассеяния: 75% нечетных с малым ионным потенциалом, с большим радиусом ионов, с характерными низкими величинами коэффициентов стойкости и с весьма характерными чертами малой устойчивости самих ядер. Рассеяние этих элементов, к которым принадлежат и элементы радиоактивные, — есть одна из форм увеличения энтропии системы. И сообразно с этой свойственной природой химических элементов идет и промышленное их использование:

1) **C, Mg, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Pt** — вот первый список элементов, четных, подчиненных закону четырех, элементов высокой устойчивости ядер изотопов и высших показателей электростатической и механической стойкости. В этой группе элементов промышленность находит сырье строительной техники, машиностроения, устойчивых сплавов.

2) И наравне с этим человечество использует и другой тип элементов: Cs, Rb, K, Na, P, N — все элементы нечетных низких кларков, диффузных систем, малой устойчивости и малой стойкости. Вся область подвижных равновесий промышленности использует их черты: на них строится агрохимия, химическая промышленность, тонкие процессы электротехники.

Человек использует законы природы для своих процессов: строя вместо неподвижных систем трудно рассеянных силикатов подвижные модели, он понижает валентность и повышает радиусы и в согласии с законами парагена получает более подвижные структуры. Или же, желая получить твердые сплавы для своей техники, он поступает обратно.

Менделеевская таблица с ее решетками валентности и периодичностью объемов подсказывает пути новой, еще только рождающейся технологии.

Мы подходим к заключительным словам.

От Земли с ее геоэнергетическим законом парагена мы должны обратиться сейчас к широким масштабам космической химии, — и имена Саха, Эддингтона, Джинса и Рёселля будут служить нам проводниками на этом пути.

В глубинах звезд, при температуре в 40 млн. градусов и давлении в 10^{28} в куб. см мы встречаем первые системы химических элементов. Мы почти не знаем их природы, разрушение атомов сопровождается их созиданием. Легкие атомы разлагаются излучением, идет дифференциация по стойкости самих ядер.

Поверхность звезд космических систем. Дифференциация газов в условиях температуры порядка 20 тыс. градусов и давления, доходящего

до рассеянного состояния 10^{24} в куб. см. Атомы в значительной степени раздеты, как говорит Эддингтон, лишены своих наружных оболочек, в значительной части потеряв или еще не приобретя своих специфических, химических черт. Закон Лапласа (с поправкой Капустинского) направляет процессы миграции. Световое давление перемещает их согласно своим законам.

Охлаждающиеся космические тела Солнца и холодных звезд с температурами поверхности около 3—4 тыс. градусов, красных звезд с температурой их атмосфер, опускающейся до 1800°. Начало химических процессов, разделение элементов по типу строения. Усиливающееся влияние Менделеевской системы. Образование отдельных групп сидерофильных, халкофильных, литофильных элементов. Первое разделение на устойчивые четные постройки каменных и железных метеоритов и рассеянные, дисперсные вещества межкосмического пространства (кальций, натрий, калий).[1]

Следующая космическая система. Начало кристаллизации; власть закона энтропии. Новый суммарный закон парагена; разрез через земную кору по уровням энергии; аналогия со строением атома и, как конечная стадия, — накопление подвижных энергетических систем с большой внутренней энергией на поверхности Земли, жизни, творчества и организации человечества. Внешнее нарушение второго закона термодинамики, как новая форма энергетического равновесия. Закон Менделеева определяет полностью ход этих процессов.

Кларки геосфер — закономерное сочетание элементов определенных энергетических уровней, отсюда и их связь с отдельными полями Менделеевской таблицы.

Итак, весь ход химических процессов космоса есть не что иное, как грандиозная Менделеевская система, в которой законы энергетики и уровни энергии как бы управляют отдельными клетками, перемещая элементы и сочетания элементов во времени и в пространстве.

Новые идеи врываются в кристаллографию, в геологию, в астрохимию; создаются на основе этой системы кристаллохимия и космохимия. Многочисленные числовые коэффициенты определяют характерные черты атома и иона, их еще слишком много, чтобы связать природу атома в единое стройное выражение, их слишком много, чтобы построить простую функцию парагена, но мы видим, как мало-по-малу уменьшается количество зависимых величин, как постепенно они заменяются общей функциональной зависимостью и как новые, упрощенные уравнения мировых процессов приходят на смену нашим старым представлениям.

Клетка Менделеевской таблицы, с величиною заряда и характерными термами, будет основной величиною в будущем уравнении, в котором единым мерилом процессов во времени и в пространстве будет килоуат,

[1] Не отвечает ли состав тектитов этому дисперсному веществу космоса?

вольт или калория. Энергия и энергетика мироздания подчиняет себе нашу мысль — „в мире всюду рядом живут стремление к ассоциации и диссоциации и все с виду неподвижное и нестройное составляет лишь форму царящего всюду подвижного равновесия" — так говорит Менделеев. Старые схемы и старые химические представления о независимости вещества и энергии сменяются гениальным по простоте законом Эйнштейна, связывающим вещество и энергию. Все в сущности изменяется, изменяются и наши представления и каждый год приносит все новые и новые идеи. Но среди всех изменений и изменчивых теорий один закон остается ненарушимым, это — периодический закон Менделеева.[1]

Почему? Почему именно он, несмотря на всю борьбу течений мысли, несмотря на революционность новых идей, ломающих старые теории и принципы, почему один закон Менделеева остается неизменным?

Я думаю, что на этот вопрос ответить легко. Потому что закон Менделеева необычайно прост, потому что он в сущности не что иное, как выражение, математически ясное, самой природы. Мы не сомневаемся, что пройдут года, современные теории и гипотезы отойдут в историю, наши представления о мире заменятся совершенно новыми, все изменится... но закон Менделеева будет жить всегда.

Основные положения доклада А. Е. Ферсмана

1. Природные сочетания минералов и элементов как с качественной, так и с количественной стороны регулируются определенными геохимическими и геоэнергетическими законами, чем и вызывается относительное постоянство, простота и определенность минералогических комплексов, незначительность числа минеральных видов, постоянство геохимических ассоциаций и единообразие природных геохимических процессов.

2. В ходе природных процессов возможно выделение геохимических систем, отвечающих определенным физико-химическим циклам процессов и энергетически соответствующих определенным уровням энергии.

3. Ход дифференциации элементов геохимических систем и связанная с ними последовательность перехода из подвижных газовых фаз в жидкую или кристаллическую отвечает в общем закону энтропии и принципу Ле Шателье, а также принципам Оствальда, Гесса и Бертело.

4. Упрощенное выражение энергии решеток, данное А. Капустинским (для простых систем), как частное от деления произведения валентностей

[1] После моего доклада на съезде т. Кислицын указал, что связь Менделеевской таблицы с геохимией была им намечена еще в 1932 г. и устно сообщена мне. Отсутствие печатных изложений этих идей не позволяет мне судить сейчас о характере его выводов, но весьма вероятно, что в общей форме он подошел к аналогичным положениям, что, впрочем, совершенно неизбежно, так как они логически вытекают из самих данных Менделеева и в отдельных частях были за последние годы высказаны весьма многими, о которых я не упоминал в своем докладе.

на сумму радиусов ионов, в общих линиях (при условии диссоциации в растворе или в расплаве) намечает путь последовательности кристаллизации.

5. Наравне с законом энтропии значительную роль в определении хода природных процессов играет тип свободной энергии системы, связанной с валентностью, координационными числами, симметрией решетки, четностью всех элементов и геометрическими свойствами постройки (Ниггли).

6. Ход дифференциации при охлаждении первичных высоконагретых систем ведет к последовательному обособлению соединений элементов сначала наиболее устойчивых, наиболее стойких, следовательно наиболее отвечающих суммарно закону минимума работоспособной энергии системы и накоплению в остатке наиболее подвижных систем (растворов, расплавов, флуида, газа и т. д.) элементов с максимальными запасами свободной и работоспособной энергии.[1]

7. Геоэнергетический закон последовательности кристаллизации отвечает в общем Менделеевской таблице, перемещая (в схеме) поля элементов с низших на высокие уровни энергии от центра длинных периодов системы к их концам, занятым редкими газами, с движением для силикатных систем от центра влево и для пневматолитов и халкофильных гидротермальных образований — от центра направо.

8. В разрезе земной коры геоэнергетический закон последовательности кристаллизации определяет ряд геоэнергетических уровней, с максимальной энтропией в глубине земной коры и с переходом к уровням большей свободной энергии на поверхности, намечая собою пространственную и хронологическую связь геосфер с энергетикою процессов.

9. Весьма вероятно, что крайней формой накопления свободной энергии и частично даже вне подчинения закону энтропии являются уровни биосферы и техногенеза в связи с деятельностью живого вещества и особенно человека. Аналогичные уровни обратного порядка можно ожидать и в иных условиях космических тел.

10. Суммарные кларки земной коры и космических тел должны быть заменены кларками отдельных геохимических и космохимических систем по отдельным химикоэнергетическим уровням.

11. Геохимические и космохимические уровни налагаются на некоторые первичные количественные соотношения элементов, которые определяются устойчивостью их ядер, в соответствии с их энергетикою по кривой упаковки Астона (и Мейера).

12. Формулируемые в настоящем докладе геохимические и геоэнергетические законы природных процессов суммируют достижения минералогии, геохимии, кристаллографии, кристаллохимии, петрографии и неко-

[1] Наблюдаемые исключения для отдельных элементов (напр. Be, Au или Sn, Bi) или для отдельных процессов (агпаитовый процесс щелочных магм) представляют особый интерес для изучения проблемы в целом.

торых течений химии и физики за последние десятилетия и освещают всю сумму наших современных знаний с точки зрения упрощенного энергетического показателя — соотношения двух величин: валентности и радиусов ионов (с поправкою на поляризацию и геометрию кристаллической постройки).

13. Геохимический и геоэнергетический анализ природных процессов на основе приведенных положений намечает собою пути большого теоретического и практического значения, стремясь на основе еще полностью не определенного точного математического показателя (которому я предлагаю название „парагена") установить, в пределах изучаемого нами мира, соотношения элементов в пространстве и во времени, качественно и количественно, в свободном виде или в виде соединений.

14. Ход изменения свойств, регулирующих процессы дифференциации элементов и их соединений, как-то валентность, радиус иона, ионный потенциал, коэффициент стойкости и т. д., следовательно и сама последовательность кристаллизации, пространственное и хронологическое разобщение элементов с образованием определенных систем уровней, энергетический характер этих уровней и их кларки — словом, вся совокупность геохимических и геоэнергетических процессов — тесно связаны с Менделеевской таблицей, которая своими полями элементов и горизонтальными, вертикальными и диагональными направлениями 92 клеток определяет ход мировых процессов.

A. E. Fersman

LA LOI PÉRIODIQUE DE MENDELÉEV ET SON APPLICATION À LA GÉOCHIMIE

I. Introduction

Il serait difficile de nommer les domaines des sciences naturelles, dans lesquels la loi périodique de Mendeléev jouerait un rôle aussi dominateur que dans le domaine dont j'ai à parler aujourd'hui — celui de la géologie, de la pétrographie, de la minéralogie et de la géochimie. On serait vraiment embarrassé s'il fallait nommer, parmi les acquisitions des branches sus-indiquées, des sections et des problèmes qui ne seraient pas rattachés à la loi de Mendeléev et dans lesquels cette loi ne jouerait pas le rôle de „fil d'Ariadne" et ne serait pas pareille à une „vraie boussole", lorsqu'il s'agissait de résoudre les problèmes compliqués de nature. Nous devons en même temps signaler d'une façon précise qu'en fait d'établissement des rapports entre la loi périodique et les lois des processus géochimiques, les réalisations sont encore imparfaites, et les liaisons profondes existant entre la nature qui nous environne et les lois chimiques de la structure de l'atome sont loin d'être résumées et ne sont même pas entièrement révélées.

Quand, il y a plus de 100 ans, Döbereiner et, un peu plus tard, Delabèche et Philipps avaient, pour la première fois, avancé l'idée des calculs quantitatifs en géochimie, et quand dans la quatrième dizaine du 19-e siècle Élie de Beaumont et Breithaupt avaient brillamment développé les idées des combinaisons naturelles, les données pour l'établissement des rapports entre l'atome et le minéral étaient déjà en voie de préparation, ayant même devancé le moment historique, quand en 1869 Mendeléev avait pour la première fois publié la loi de périodicité. Plus tard toute une pléiade des chimistes, dont le premier était Carnelley (1884), suivi de Ackroyd (1902), Weddels (1912) etc. essayaient d'établir les rapports particuliers entre la nature qui nous environne et la loi de Mendeléev. Cependant, parmi tous les hommes célèbres, ayant travaillé dans ce domaine, nous devons distinguer l'éminent chimiste, minéralogiste et géochimiste américain F. Clarke qui durant 50 ans étudiait la question de la distribution quantitative des éléments et rapprochait une série des propositions géochimiques de la loi périodique.

En même temps, le développement de la chimie se rattachait, de plus en plus, dans ses branches isolées, aux problèmes de la géochimie et nous

avons le droit d'affirmer que dans le domaine de la transformation de ces idées isolées, brillamment esquissées par Schönbein il y a 100 ans, c'étaient les chimistes qui ont joué un rôle immense, j'aurais dit décisif. Il suffit de signaler les noms des savants tels que Paneth, Hevesy, Harkins, Walter et Ida Noddack ou ceux des physiciens et physico-chimistes, tels que Pauling, Grimm, Born, Bragg — afin d'embrasser l'immense quantité d'idées nouvelles en chimie et en physique, introduites, au cours de ces dernières années, dans l'étude des problèmes géochimiques. Je suis heureux de pouvoir communiquer à vous, physiciens et chimistes, toute une série des acquisitions faites dans le domaine de la jeune science que ne s'était forgée qu'au cours de ces dernières années et, dans une large mesure, avec votre concours et à l'aide de vos travaux et dont les idées principales étaient généralisées par nos célèbres géochimistes — Goldschmidt, Niggli et Vernadsky. On sait que les propriétés des éléments prédeterminent les propriétés des combinaisons que nous autres minéralogistes étudions dans la nature.

Les problèmes fondamentaux de la géochimie, à l'étape actuelle de son développement, se réduisent à la solution des deux problèmes les plus importants, dont le premier traite de la quantité des éléments dans les diverses parties de l'écorce terrestre, et le deuxième — des lois de leur distribution, de leurs combinaison et accumulation, — bref, de tout ce que nous appelons, en géochimie, les lois de migration. Dans mon exposé j'esquisserai dans un ordre suivi, d'abord les voies générales que nous indique la table de Mendeléev, sous une forme concrète établie en géochimie, et je passerai ensuite à l'analyse des propriétés fondamentales qui déterminent les lois de migration naturelle, notamment à la notion de la quantité de l'élément, c.-à-d. de ce que nous appelons à l'heure actuelle ses „clarkes", à la notion de sa parité et de son imparité, relativement au numéro lui-même, ainsi qu'à la structure cristalline, à la notion de symbole et des pouvoirs de cohésion, du potentiel de l'ionisation, de la valence, du rayon ionique et du potentiel ionique, et dans un accord final, sur la base des indices caractéristiques de l'énergétique de telle ou autre combinaison que nous observons dans la nature, sous la forme des cristaux, des solutions et des mélanges gazeux. Sur la base des indices fondamentaux quantitatifs et qualificatifs précités, j'essayerai d'analyser les processus géochimiques s'accomplissant dans la nature qui nous environne, de montrer leur liaison avec les propriétés fondamentales des atomes, d'un côté, et leur position dans la table de Mendeléev, de l'autre.

Mais, avant de passer à mon exposé, je veux formuler brièvement la déduction principale qui fera l'objet de la fin de mon rapport et qui prédéterminera toutes les étapes les plus importantes de mes recherches, — je l'appelle la loi fondamentale de la géochimie et je lui donne la définition suivante. La succession de la cristallisation géochimique se détermine par les traits fondamentaux des atomes (des ions) qui entrent dans la solution, la fonte ou le mélange gazeux et suit habituellement un certain ordre, d'après lequel les réseaux d'un assemblage plus compact, de la symétrie paire, de la

valence maxima et des distances minima entre les noeuds, se cristallisent en premier lieu, c.-à-d. — partant des idées modernes sur l'énergétique — du réseau d'une énergie maximum ou, ce qui revient au même, à réserves minimum d'énergie libre et capable de travail; de même la cristallisation répond au principe de Le Chatelier et à la loi d'Ostwald — et, en général, obéit aux lois fondamentales de la thermodynamique en y ajoutant, cependant, ce fait que le rôle particulier dans la succession appartient non seulement à la quantité de l'énergie libre, mais à son caractère, exprimé par le type de la structure cristalline. Déterminant de cette manière la marche des processus naturels par les lois de l'énergétique, nous obéissons entièrement à la loi de Hess, grâce à quoi nous demeurons à l'écart de toutes les hypothèses sur l'origine de tels ou autres systèmes géochimiques, et indépendamment de la marche des processus nous ne jugeons que de ses résultats réels, observés par nous sous la forme des combinaisons des minéraux et des solutions déterminées au point de vue de leur balance énergétique, définitive. Nous constatons, en même temps, que cette loi établit les rapports entre la marche de la différenciation des éléments chimiques et le système périodique de Mendeléev, en déplaçant le processus des régions centrales de la table périodique de Mendeléev vers ses deux bouts.

Il est de toute évidence que nous ne sommes qu'au début d'une nouvelle compréhension énergétique des processus géochimiques, mais nous voyons aujourd'hui que dans tous les domaines des phénomènes naturels, à partir de la cristallisation des magmes fondus jusqu'aux solutions aqueuses des lacs salins et des thermes chauds des filons, les combinaisons des éléments et des minéraux se déterminent partout par la loi chimico-énergétique, sus-indiquée. Ma façon de formuler ne pourra, sans doute, être exprimée avec une précision mathématique que dans l'avenir, mais déjà à l'heure actuelle nous avons approché la définition des valeurs fondamentales qui entreront un jour dans la fonction caractéristique, déterminant la marche des processus mondiaux et que nous pouvons, dès maintenant, désigner d'un terme spécial de „paragène".[1] Nous ne sommes encore, en géochimie et minéralogie, que des savants descriptifs; nos lois ont encore un caractère purement empirique, leurs énonciations sont purement qualitatives et nous n'arriverons aux nombres précis qu'après un travail théorique intensif. Mais tout en résolvant ce problème nous devons rester des naturalistes empiriques prenant pour le point du départ l'analyse des faits naturels, et adapter à cette analyse nos propositions théoriques. C'est uniquement par cette voie que nous nous approcherons de la solution complète de notre problème — déduire des propriétés des atomes les propriétés de leurs combinaisons, c.-à-d. des réseaux cristallins; partant des propriétés des réseaux isolés, s'approcher des lois de leur combinaison dans les roches ou dans l'agglomération minérale et venir, par cette voie, à la solution des problèmes les plus ardus théoriques et pratiques que la pensée

[1] Terme de Breithaupt „paragénèse", présence simultanée des minéraux (ou des éléments).

scientifique doit se poser dans le domaine des problèmes géochimiques, problèmes concernant les causes et les formes de la combinaison et de l'accumulation des éléments chimiques dans l'écorce terrestre.

II. Forme de la table de Mendeléev

Dans la suite nous allons nous servir pour nos conclusions géochimiques de deux formes de la table de Mendeléev; dans toutes les deux nous n'aurons affaire qu'aux longues périodes du tableau et, dans le premier cas (fig. 1), au milieu des longues périodes nous placerons les gaz rares afin de placer vers la gauche les éléments du caractère métallique ou métalloïde, et vers la droite — les éléments aux ions du type des gaz rares. Un tableau pareil, donné par moi vers l'année 1920, se divise facilement en trois champs isolés, dont le premier, le supérieur, se termine par le nickel et contient les 1, 2, 3, 4 courtes périodes; le champ inférieur peut se diviser en deux champs, dont le gauche (5, 7, 9 courtes périodes) renferme les métaux et les métalloïdes typiques, et le champ droit — une suite des éléments caractéristiques, métaux alcalins et terreux, et quelques acides métalliques finissant par le groupe de platine. Ainsi les trois champs désignés, conformément aux idées de Washington, représentent les trois grands domaines géochimiques, dont celui d'en haut correspond à la composition des roches ordinaires silicatées; le domaine inférieur gauche est relié aux filons des sulfides; le domaine inférieur droit contient les éléments des magmes acides, et, comme Washington l'avait en son temps proposé, peut être nommé „pétrogénique". Ainsi chaque champ paraît correspondre à une association géochimique déterminée et comme ce champ occupe une place déterminée dans le système de Mendeléev, les associations déterminées correspondent, par conséquent, aux lois de périodicité liées avec elles. Les rapports de ces champs avec la courbe périodique du volume atomique de Lothar Meyer sautent aux yeux, et furent déchiffrés par Goldschmidt quand il établit la division des éléments en sidérophiles, chalkophiles, lithophiles et atmophiles. Au cours de ces dernières années la table de Mendeléev sous la forme indiquée avait acquis une grande importance en géochimie. Elle facilite la comparaison de la nature des associations géochimiques pour chaque territoire isolé ou pour un champ de minéraux isolé; une comparaison pareille de l'association naturelle avec l'association théorique permet d'établir les lois spécifiques, caractérisant la géochimie des terrains isolés ou des provinces géochimiques distinctes. Il est fort intéressant d'analyser, par exemple, la différence entre la géochimie des monts Ourals, de l'Asie centrale ou du Caucase; de comparer la géochimie des magmes basiques et des pegmatites granitiques acides, etc. etc.

La seconde forme, sur laquelle nous allons principalement baser dans le présent rapport nos conclusions (fig. 2), et qui se relie étroitement à la structure de l'atome, nous fait disposer les éléments en périodes longues, dont chacune s'ouvre par un métal alcalin et s'achève par un gaz rare. Dans

	I	II	III	IV	V	VI	VII	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1							1.54 H 17.25	1.22 He_{-6} 4×10^{-6}	0.78 Li 0.012	0.34 Be_{-3} 1×10^{-3}								
2		0.34 (Be)	0.20 B_{-3} 7×10^{-3}	<0.25 C 0.51	0.15 N 0.05	1.32 O 53.39	1.33 F 0.07	1.60 Ne_{-7} 4×10^{-7}	0.98 Na 1.82	0.78 Mg 1.72								
3			0.57 Al 4.80	0.39 Si 16.10	0.35 P 0.07	1.74" S 0.05	1.81 Cl 0.10	1.92 Ar_{-4} 2×10^{-4}	1.33 K 1.05	1.06 Ca 1.41	0.83 Sc_{-3} 2×10^{-3}	0.69 Ti 0.22	0.65''' V_{-3} 7×10^{-3}	0.64 Cr_{-3} 9×10^{-3}	0.91" Mn 0.03	II 0.83 0.61 Fe 1.31	0.82 Co_{-4} 9×10^{-4}	0.78 Ni_{-3} 6×10^{-3}	4
5	0.96 Cu_{-3} 3×10^{-3}	0.83 Zn_{-3} 5×10^{-3}	0.62 Ga_{-5} 2.5×10^{-5}	0.44 Ge_{-6} 6×10^{-6}	несоиз. As_{-4} 1×10^{-4}	1.91" Se_{-5} 1×10^{-5}	1.96 Br_{-4} 2×10^{-4}	1.98 Kr_{-9} 4×10^{-9}	1.49 Rb_{-3} 2×10^{-3}	1.27 Sr_{-3} 8×10^{-3}	1.06 Y_{-3} 1×10^{-3}	0.87 Zr_{-3} 5×10^{-3}	0.69 Nb_{-6} 6×10^{-6}	0.68 Mo_{-4} 2×10^{-4}	– Ma_{-8} 1×10^{-8}	0.65 Ru_{-6} 1×10^{-6}	0.68 Rh_{-7} 1×10^{-7}	– Pd_{-6} 1×10^{-6}	6
7	1.13 Ag_{-6} 1×10^{-6}	1.03 Cd_{-5} 8×10^{-5}	0.92 In 1×10^{-6}	0.74 Sn_{-3} 1×10^{-3}	несоиз. Sb_{-6} 7×10^{-6}	2.11 Te_{-7} 1×10^{-7}	2.20 I 1×10^{-5}	2.18 Xe_{10} 4×10^{-10}	1.65 Cs_{-3} 1.5×10^{-3}	1.43 Ba_{-3} 6×10^{-3}	1.22-0.95 ETR_{-3} 1×10^{-3}	0.86 Hf_{-5} 4×10^{-5}	0.69 Ta_{-6} 2×10^{-6}	0.68 W 5×10^{-5}	0.68 Re_{-8} 1×10^{-8}	0.67 Os_{-7} 5×10^{-7}	0.66 Ir_{-7} 1×10^{-7}	– Pt_{-7} 4×10^{-7}	8
9	1.37 Au_{-7} 4×10^{-7}	1.12 Hg_{-6} 7×10^{-6}	1.49 I Tl_{-7} 8×10^{-7}	1.32" Pb_{-4} 1×10^{-4}	несоиз. Bi_{-7} 8×10^{-7}	Po	Ab ?	Rn	Vi ?	Ra	Ac	1.10 Th_{-4} 1×10^{-4}	Pa_{-12} 5×10^{-12}	1.05 U 4×10^{-5}					10

Fig. 1. Table de Mendeléev

(en haut — les rayons ioniques en Å; en bas — les clarkes en %).

cet aspect la table a été proposée encore par A. Werner, elle touche d'assez près à celle indiquée par J. J. Thomson et a été récemment d'une façon heureuse employée dans les travaux d'Antropov, de Paneth etc.

Dans ce tableau trois directions géométriques déterminées se découvrent facilement, savoir les directions verticale, horizontale et diagonale. La direction verticale nous est familière à tous, pour avoir été, en somme, à la base de toutes nos idées en chimie et des traités classiques sur lesquels nous avons fait notre apprentissage. La direction verticale relie entre eux les éléments d'une valence déterminée, d'une structure précise des orbites extérieures des électrons; au titre géochimique, elle correspond aux séries de substitutions isomorphes de Retgers, elle nous parle des ions qui peuvent se remplacer mutuellement dans le réseau cristallin et nous introduit de la sorte dans le domaine des conceptions purement géochimiques brillamment esquissées dès 1910 dans le discours de notre académicien Vernadsky consacré au problème de la paragénèse des éléments. Toutefois, au cours de ces dernières années, notre attention était de plus en plus captivée par la seconde direction de notre tableau, à savoir la direction horizontale. C'est ce qui nous a permis de fixer dans cette direction une série de groupes dites familles et à caractériser ces familles par une communauté de traits. En fait, ces éléments étant voisins dans le système, doivent présenter des propriétés semblables dans une certaine mesure; différant, il est vrai, par leur valence, ils ne se distinguent que fort peu par la grandeur des rayons atomiques et ioniques, dont la variation procède dans une direction déterminée; de plus, dans une partie des divisions horizontales les éléments voisins se rapprochent par l'analogie de leurs orbites électroniques, notamment lorsqu'il s'agit de celles qui complètent les couches plus profondes. À l'heure actuelle nous pouvons distinguer 5 familles détachées qui se présentent, au point de vue tant chimique en général que géochimique en particulier, comme des groupes plus ou moins exclusifs par leur propriétés. C'est en premier lieu la famille du fer, réunissant les éléments du scandium au nickel, dont une des orbites internes se complète par des électrons. Une seconde famille, encore plus marquée, embrasse les éléments du groupe des terres rares (ETR). La troisième est celle du molybdène avec les éléments du groupe molybdène-palladium. La quatrième celle du rhénium, qui commence, peut être, par le hafnium et comprend les éléments jusqu'au platine; la cinquième celle de l'uranium contenant l'actinium, le thorium, le protactinium et l'uranium.

Il y a, enfin, dans la table de Mendeléev encore une troisième direction — la direction diagonale, peu connue des chimistes jusqu'ici, mais qui sur la base des derniers travaux, notamment de Machatschki, de Goldschmidt, et, en partie, de Grimm, vient prendre une importance de plus en plus grande dans l'analyse des associations naturelles des éléments chimiques. Il est facile de tracer sur le tableau 8 diagonales allant d'en haut à gauche vers le bas à droite, de façon à relier des éléments à rayons ioniques sensiblement égaux. Il est vrai qu'on arrive ainsi à réunir par les lignes diago-

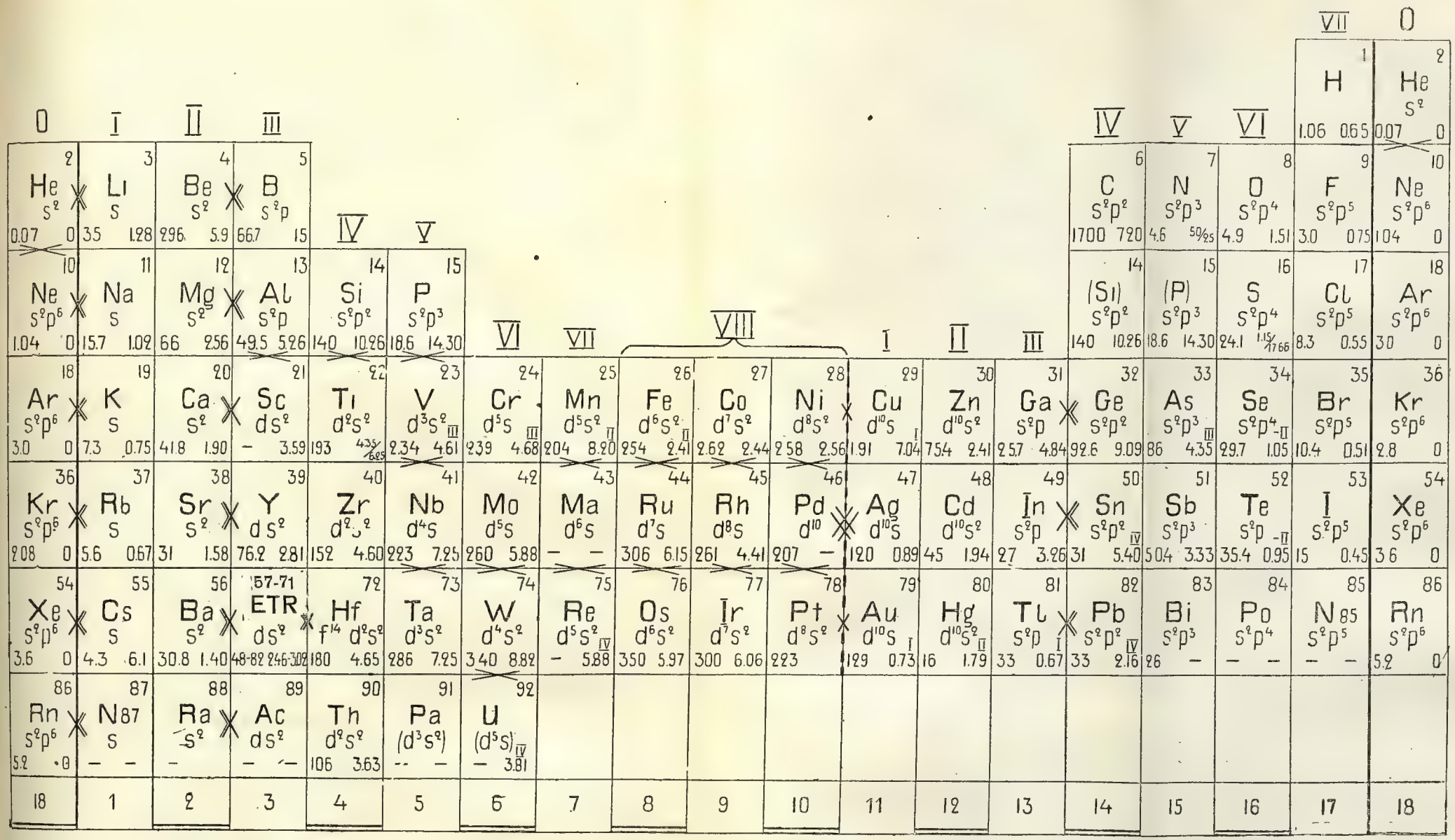


Fig. 2. Table de Mendeléev. En haut — numéro de l'élément; en bas — le symbole d'après N. Bohr; coéfficient de stabilité thermique d'après V. Henri (à gauche) et le potentiel ionique d'après Cartledge (à droite). Les croix entre les éléments correspondent aux „solutions de continuité" du modèle de Bohr.

nales des éléments de valence différente; mais comme nous savons que dans le réseau cristallin la substitution peut se produire aussi bien pour des ions de valence différente (à la condition d'un accroissement du rayon ne dépassant pas 10 à 15% pour les ions de la plus grande valence) les séries diagonales remplissant cette condition sont tout-à-fait comparables aux séries isovalentes. Il est bien évident que de pareilles séries diagonales peuvent être établies dans les 8 cas suivants (rayons ioniques indiqués en unités Ångström):

1. Be — Al — Ge (0.34 — 0.57 — 0.44).
2. B — Si (0.20 — 0.39).
3. Rb — Ba (1.49 — 1.43).
4. K — Sr — ETR — Th (1.33 — 1.27 — 1.22 — 1.06).
5. Na — Ca — Y — (Ce) (0.98 — 1.06 — 1.22).
6. Li — Mg — Sc — Zr (0.78 — 0.78 — 0.83 — 0.87).
7. Ti — Nb — Ta — W (0.64 — 0.69 — 0.68).
8. Mo — Re (0.68 — 0.68).

Cette petite table nous présente un tableau absolument inadmissible du point de vue de la chimie classique, de substitution possible entre éléments aussi foncièrement différents que, par exemple, le lithium, le magnésium, le scandium et le zirconium, ou bien le rubidium et le barium, ou encore le titane, le niobium et le tungstène etc. Mais comme la similitude des rayons ioniques détermine en général (à quelques réserves près) la présence simultanée des éléments dans les édifices cristallins, il est de toute évidence que pour la géochimie ces séries indiquent également la présence simultanée de ces éléments dans la nature, nonobstant toute leur différence chimique.

Ainsi en partant de ces considérations, nous pouvons combiner toutes les trois directions, dans lesquelles nous avons analysé la table de Mendeléev, les trois directions horizontale, verticale, diagonale. Toutes ces directions sont les directions d'attraction réciproque des éléments dans les processus naturels. Et quelque diverses que soient les voies de ces combinaisons et les causes de la migration des éléments, il n'en résulte pas moins toujours un seul et même effet: les éléments se trouvent liés au cours des processus géochimiques par une certaine communauté de propriétés; en fin de compte les trois directions subdivisent la table de Mendeléev en des espèces de champs-blocs séparés. En réalité les trois champs dont il a été question plus haut dans l'analyse de la première forme de la table de Mendeléev, ainsi que les champs de Washington, n'étaient autre chose qu'une tentative d'approcher une telle solution de notre problème. Une signification analogue, mais déjà bien plus précise, appartient à la division de tous les éléments par Goldschmidt en sidérophiles, chalkophiles etc. En partageant la table de Mendeléev en de nouveaux champs, nous attribuons par cela même à ces provinces des traits géochimiques particuliers déterminés et quoique l'analyse de chacun d'entre eux noux apparaisse encore très compliquée et très difficile, nous les

voyons néanmoins procéder de la partie centrale de la table de Mendeléev vers ses bords, c.-à-d. dans la direction des gaz rares.

Le champ central est le champ de la cristallisation primordiale des silicates et des métaux, à droite vient d'abord le champ de sulfures magmatiques, ensuite de filons minéralisés typiques, à atomes de type métallique d'abord, semi-métallique ensuite; à gauche nous avons des fontes silicatées typiques de réseaux ioniques, se terminant par des cristallisations de granites et de leurs pegmatites; enfin, sur les bords, des solutions aqueuses de l'hydrosphère et les éléments de l'atmosphère.

Ainsi se présente la première partie de mon discours, formant introduction.

III. Propriétés des atomes

Je passe à l'analyse des propriétés des atomes et des indices dont on peut se servir pour la déduction des lois fondamentales de la géochimie. Nous avons tout d'abord le numéro de l'élément. Nous savons que le numéro de l'élément est caractérisé par la valeur de la charge du noyau de l'élément chimique et varie de l'unité à 92, étant le nombre caractéristique déterminant la position de l'élément dans la table de Mendeléev. Mais ce qui actuellement nous intéresse dans ce nombre, ce n'est pas seulement sa variation dans l'ordre de la série naturelle des nombres, ce qui a une importance géochimique capitale, mais encore un autre côté, qui, pour avoir été relativement peu considéré dans la chimie même, a acquis une importance énorme tant dans les problèmes de cristallochimie que dans ceux portant sur la structure du noyau atomique, à savoir la question de la parité ou de l'imparité du numéro d'ordre. Il y a vingt ans déjà que Oddo et Harkins ont formulé la loi de parité en reliant avec la parité du numéro d'ordre des éléments non seulement leur extension dans le cosmos, mais aussi la stabilité de leurs noyaux. Nous savons aujourd'hui que les éléments pairs diffèrent par rapport aux éléments impairs par la structure même: les premiers ont une composition isotopique différente (de préférence isotopes pairs); le moment magnétique et le moment de rotation présentent des différences très marquées; l'analyse de leurs noyaux est soumise à une statistique tout-à-fait distincte; de plus, en vertu de la courbe d'Aston-Rutherford modifiée par Meyer de Vienne, ils ont un degré différent de stabilité énergétique; inégales sont aussi leurs aptitudes à la modification sous l'influence de radiations actives; inégales les vitesses de parcours des électrons, neutrons et autres particules expulsées de leurs noyaux; en un mot, cette distinction se présente aujourd'hui comme une loi fondamentale caractérisant le noyau atomique. Mais nous nous trouvons encore amenés à la conviction que le critérium de la parité a une portée dépassant l'analyse du noyau. Les éléments des numéros pairs ayant un nombre prépondérant d'isotopes pairs prennent place dans les groupes pairs de la table de Mendeléev; la place paire comporte une valence paire maximum, la valence paire im-

plique un nombre coordinatif pair (6, 4, 8, 12); le nombre coordinatif pair entraîne à son tour une symétrie paire, liée à un type d'énergie déterminée, ce qui en fin de compte conduit à une stabilité maximum de la construction même. Ainsi donc la parité du numéro d'ordre nous conduit à la notion, d'importance hors ligne, du rôle des nombres pairs dans la construction des complexes cristallins et nous verrons par la suite que, réellement, la résolution énergétique des problèmes fondamentaux géochimiques tire parti de ce facteur constituant un indice important de la stabilité du complexe donné ou de l'aptitude au travail de l'énergie qui y réside.

La deuxième propriété, que nous devrons analyser par le menu, est liée aux termes caractéristiques de chaque atome donné, à son symbole suivant le modèle de Bohr. Je ne vais pas m'attarder à cette question ici, je signalerai seulement qu'au fond la structure des atomes selon le système de Bohr, avec telles ou telles corrections ou additions provoquées par les conceptions nouvelles de la mécanique ondulatoire, est d'une importance décisive pour une série de problèmes de géochimie. Nous savons que la construction du modèle de Bohr comporte le rattachement consécutif de nouvelles enveloppes électroniques. Cette addition peut procéder en suivant plusieurs voies: ou bien le nouvel électron, conformément à l'accroissement du numéro, vient se rattacher à l'orbite la plus extérieure, ou bien il inaugure une orbite toute nouvelle, plus distante du centre, ou enfin, il se met à remplir ou à compléter une des orbites intérieures omises ou restées incomplètes.

Ces trois cas possibles de l'accroissement du nombre des électrons sont en rapport avec un changement des propriétés d'ionisation des atomes et il est de toute évidence que le complètement systématique d'une orbite déjà existante produit un renforcement de la liaison des électrons; leur enlèvement devient de plus en plus difficile, — nous disons que le potentiel d'ionisation augmente (par ex. à partir de B — 8.3—11.2—14.5).

Lorsque l'électron choisit la seconde voie, s'installant dans une orbite plus éloignée, la liaison s'affaiblit, l'électron se détache plus facilement, le potentiel d'ionisation baisse (par ex. Mg — Al). Enfin, lorsque se produit le troisième cas, l'électron commence à compléter une orbite qui formait lacune, la liaison d'abord devient forte, il est vrai, et les électrons des atomes des premiers éléments se détachent difficilement, mais en général le potentiel d'ionisation des éléments suivants ne diffère pas beaucoup de celui du premier (par ex., dans la série Ca — Sc — Ti — V nous avons 6.1—6.7—6.8—6.8). Ainsi, selon la voie qui est adoptée par le nouvel électron quand la charge du noyau augmente, nous obtenons différents groupes d'ions et, comme ce phénomène se répète assez régulièrement pour toutes les longues périodes, les considérations précédentes nous permettent d'établir dans la table de Mendeléev des limites consécutives, séparant des champs ou groupes déterminés; il n'est pas difficile de se rendre compte que ces champs doivent se trouver dans un certain rapport avec les champs des éléments

chimiques dont il a été question plus haut et qui sont caractérisés par une certaine communauté de propriétés chimiques et géochimiques.

Ainsi, chaque «saut» dans la construction de la table de Mendeléev est en même temps une certaine limite entre associations chimiques et géochimiques et cette proposition, par moi formulée en 1932, est, en somme, la base de ma théorie actuelle.

Par conséquent, le potentiel d'ionisation est pour nous l'un des principaux facteurs déterminant le caractère des lois géochimiques. Nous savons qu'en général, dans chaque longue période, il monte dans la direction vers les gaz rares, pour lesquels il atteint son maximum; nous savons la différence extrêmement caractéristique du potentiel des éléments pairs et impairs lorsque le premier électron vient d'être détaché; nous savons également que le potentiel d'ionisation change peu lors de l'occupation d'orbites intérieures (par ex., dans la famille de Fe: 6.8—6.76—6.74—7.40—7.83—7.8—7.60) et en connaissons les rapports avec la structure générale des atomes. Toutes ces notions jouent un rôle énorme dans les processus de la géochimie, déterminant le degré et la possibilité d'ionisation des divers éléments et la dépense d'énergie se produisant à la formation des ions mêmes.

Je passe au groupe suivant de propriétés jouant un rôle exceptionnel dans la solution de notre problème, propriétés nommées encore par Rydberg propriétés de cohésion (Kohäsionseigenschaften) et depuis brillamment analysées au cours de ces dernières années dans une série de travaux par Rydberg, Friedrich, Biltz etc... A l'heure actuelle nous devrions encore plutôt nous reconnaître incapables de préciser suffisamment quelle pourra être l'importance de l'équation générale unique qui dans l'avenir reliera entre elles les multiples propriétés de cohésion; y entreront, certainement, les températures de fusion et d'ébullition, les températures critiques, les capacités calorifiques et chaleur de transition, le poids spécifique, le poids atomique et les volumes spécifiques, la solubilité, la dureté et toute une série d'autres propriétés parmi lesquelles de toute evidence les valeurs de rayons ioniques et atomiques joueront un rôle immense.

Je ne vais considérer ici, sous toutes réserves, que deux expressions dont l'une a été appliquée très largement surtout par V. Henri dans son excellent ouvrage consacré aux rapports entre la matière et l'énergie. En qualité d'indice de la stabilité d'un élément chimique il adopte le rapport entre la température absolue de fusion et le volume atomique, autrement dit, il prend le produit de la température de fusion absolue par le poids spécifique (à l'état cristallin) et le divise par le poids atomique: les valeurs obtenues varient de 1700 à 0.07, le carbonne donnant 1700, le bore 660, tandis que la plupart des éléments viennent se placer entre 350 et 150, par ex. comme suit:

350 et au dessous: Os, W, Ru, Ir, Ta, Rh, Mo, Ni, Fe;
250 et au dessous: Cr, V, Nb, Pt, Pd, Ti etc...

La fin de cette série à partir de la valeur 15 jusqu'aux valeurs moindres que l'unité, contient les éléments chimiques suivants:

Na, Br, Cl, O, N, Cs, gaz rares, F, H.

Ainsi s'obtient une certaine fonction, bien caractéristique, de nature périodique, pour laquelle les maxima viennent correspondre à des éléments pairs de haute valence (silicium, ruthénium, fer, tantale, germanium, plomb); d'une façon générale, on perçoit dans toute la série, sans régularité rigoureuse, toutefois un rôle essentiel de la parité et notamment de la structure générale des atomes et des sauts dont il a été question plus haut. Nous reviendrons plus loin sur l'immense portée géochimique de cette fonction.

Dans ce même groupe de propriétés de cohésion vient se ranger un des indices les plus importants des propriétés de l'atome, déterminant les traits fondamentaux de sa migration et de son comportement dans le réseau au cours de tous les processus naturels: le rayon atomique et ionique. Grimm, Pauling, Goldschmidt et toute une école de cristallochimistes contemporains ont su faire des rayons ioniques au delà de leur signification comme grandeurs théoriques, un des indices les plus commodes de l'équilibre chimique; l'on aurait peine à trouver dans l'histoire de la science un autre instrument de plus grande portée pratique que celui qui est acquis au chimiste, au physicien, au minéralogiste avec les grandeurs des rayons ioniques.

Nous savons que la grandeur du rayon ionique (et dans les conditions de l'écorce terrestre c'est aux ions surtout que nous avons affaire) dépend de la valence, du nombre coordinatif et de la polarisation. Dans les structures typiques, notamment pour les ions du type des gaz rares, nous pouvons en somme envisager la grandeur du rayon ionique comme une constante plus ou moins déterminée et en tenir compte à ce titre dans nos calculs. Dans la table de Mendeléev le rayon ionique, en général, baisse dans les longues périodes de gauche à droite, tandis que la valence augmente, pour reprendre vers la fin de ces périodes jusqu'au gaz rare prochain. Comment que nous nous y prenions pour comparer les rayons ioniques d'après le tableau de Mendeléev — soit sans tenir compte de la valence, soit en ne choisissant pour la comparaison que les rayons d'ions ayant une seule et même valence, — nous pouvons toujours observer une diminution des rayons vers le milieu de la table de Mendeléev accompagnée d'un accroissement fortement prononcé vers les points extrêmes de chaque période, occupés par les gaz rares. En même temps les rayons ioniques augmentent suivant la verticale de haut en bas. Ces régularités fondamentales, de concert avec la loi précédemment détaillée des séries diagonales, établissent les conditions de la présence simultanée des éléments dans l'édifice cristallin, où d'après les admirables résultats des fondateurs de la cristallochimie contemporaine c'est justement le volume, et pas aucune autre propriété de l'atome ou de l'ion qui détermine les lois et le type de la structure. Ainsi, la grandeur des rayons ioniques nous amène la présence simultanée des éléments, à la possi-

bilité de leur substitution isomorphe dans le réseau, à l'attraction exercée sur les ions plus rares par le réseau des ions plus ordinaires, — ce que nous appelons endocryptie (camouflage), en un mot — à la solution de toute une série de problèmes essentiels de cristallochimie. Dans tous les cas nous pouvons remplacer partiellement des volumes déterminés en nous basant non seulement sur les rayons, mais aussi bien sur les valences des ions. C'est de l'ensemble de ces propositions qu'est née de nos jours la cristallochimie qui a été prédite par le génie de Mendeléev dès 1855 dans la phrase mémorable que voici: „Les lois reliant entre elles la forme et le contenu, c.-à-d. l'aspect cristallique et la composition chimique, sont les plus fécondes en conséquences pour la science"; et à ces paroles prophétiques de Mendeléev il y a lieu de joindre les paroles remarquables écrites par Fr. Engels en marge d'un de ses livres: „la cristallographie est une partie de la chimie".

Procédons plus loin dans l'analyse des propriétés des atomes et des ions. Il était déjà évident, de ce qui précède, que dans la solution de nombre de problèmes de géochimie un rôle immense allait revenir à la grandeur de la charge libre de l'ion, c.-à-d. à ce que nous appelons actuellement la valence, la force qui remplace pour nous l'ancienne notion d'affinité. Sans aucun doute la valence est une des principales propriétés déterminant les traits energétiques des éléments chimiques, et pour cette raison tout ce que nous savons de la valence, en fait de parité ou d'imparité, de son caractère, d'inconstance chez certains atomes et de constance chez d'autres, en fait de liaison de valences plus élevées avec des rayons moindres et un tassement plus solide, de rapports entre la valence (d'après Werner) et le nombre de coordination et, par conséquent, aussi avec la symétrie de l'édifice cristallin, — tout cela est d'une portée immense pour la compréhension des processus chimiques et géochimiques. Il est parfaitement évident que l'équation définitive à laquelle nous sommes en train de travailler et qui devra déterminer la direction des processus géochimiques, doit contenir la valence en qualité d'une des principales grandeurs directrices. Il n'y a donc rien d'étonnant dans le fait que lorsque en 1928 Cartledge proposa pour l'analyse de la stabilité des structures ioniques ou, pour mieux préciser, en vue de déterminer l'aptitude des atomes à former des structures ioniques, de mettre à profit quelque expression où la valence jouât un rôle prépondérant, son expression acquit d'emblée une grande importance dans l'analyse des processus naturels. Le potentiel ionique de Cartledge n'est que le quotient de la valence divisée par le rayon ionique. Cette expression peu aisée à comprendre comme grandeur physique, mais néanmoins d'usage fort commode, varie dans les limites de 0.5 à 26. Les valeurs minimum ont trait à l'iode, au brome, à l'hydrogène, aux métaux alcalins; des valeurs très petites, de l'ordre d'une unité, s'obtiennent pour les métaux univalents: le cuivre, l'argent, l'or; les chiffres maximum sont donnés par le wolfram, le tantale, le molybdène, le silicium, le phosphore. Si nous mettons, à titre d'essai, les valeurs du potentiel ionique non seulement pour les ions du type des gaz

rares, mais pour tous les éléments dans le tableau de Mendeléev, nous verrons que les nombres maxima tombent sur les groupes pairs, en particulier sur les groupes à nombres divisibles par 4: celui renfermant le zirconium, le titane, le hafnium, puis celui du nickel, du palladium, du platine, ensuite celui contenant le germanium, l'étain, le plomb. Dans la table de Mendeléev nous observons l'accroissement des potentiels ioniques dans le groupe des ions du type des gaz rares, plus loin une baisse lente graduelle vers la fin de la période, à faible maximum dé-doublé.

La grandeur du potentiel ionique, signalant la stabilité des réseaux ioniques, nous amène inévitablement à notre dernier indice — à la quantité d'énergie des réseaux. Jusqu'à ces derniers temps le procédé de Born, après une série de préparatifs compliqués exigeant la détermination expérimentale de plusieurs grandeurs, permettait de calculer l'énergie du réseau de chaque composé, c.-à-d. la quantité d'énergie qui se dégage lors du déplacement de l'infini d'ions dispersés venant constituer un réseau cristallin unique. Le brillant travail du physico-chimiste Kapustinskij de Moscou a permis, en attendant pour les réseaux du type de A_nB_m seulement, de considérablement simplifier le problème; la formule donnée par lui sous le nom de „deuxième loi de cristallochimie" est actuellement un instrument de première importance pour la résolution des problèmes les plus ardus de cristallochimie et de géochimie. Dans sa formule entrent quelques constantes au numérateur, le nombre d'atomes formant la structure donnée, le produit de leurs valences, et au dénominateur la somme des rayons ioniques. S'il nous plaisait d'exprimer l'énergie du réseau non pas pour le mole, mais pour l'unité de nombre atomique, nous n'aurions tout simplement qu'à supprimer le premier membre dans cette formule. Ainsi donc l'équation de l'énergie du réseau s'est trouvée être en somme tout proche de l'expression du potentiel ionique et si dans le dernier cas nous avions simplement la valence divisée par un rayon ionique, nous avons dans le cas qui nous occupe ici un produit de valences divisé par une somme de rayons. L'énergie de réseau ainsi calculée se trouve avant tout strictement dépendre de la valence puisque la valence variant dans la nature de l'unité à 5 et même à 6, la grandeur du rayon ionique varie dans les combinaisons naturelles ordinaires généralement dans les limites de 0.4 à 1.4, c.-à-d. du simple au triple. Au demeurant nous avons le produit des valences qui entre dans l'équation et la somme des rayons, ce qui relève encore la valeur de la première grandeur. Nous pouvons donc dire que c'est la valence qui au premier chef détermine le montant de l'énergie et il n'y a rien d'étonnant à ce qu'un réseau où entrent des atomes de valence 4 ou 3 possède une énergie de l'ordre de 4000 à 2000, tandis qu'un réseau du type de NaCl à valence égale à l'unité possède une énergie de l'ordre de grandeur de 250 à 100 kgcal. pour 1 mole, comme il est évident de la table ci-dessous (p. 432).

Nous voyons par là qu'une expression fort simple permet de juger de l'énergie des structures cristallines du type AnBm tandis que pour ceux d'une

complexité plus grande, à défaut de formules toutes faites, nous en sommes réduits jusqu'à nouvel ordre à tirer parti de certaines conséquences générales dérivant de la loi de Kapustinskij en considérant que le produit des valences des ions composant le cristal doit figurer au numérateur et les valeurs des distances, autrement dit les rayons ioniques, au dénominateur. L'expression de Kapustinskij nous rappelle une autre formule donnée dès 1926 par Friedrich pour une grandeur qui de prime-abord pourrait paraître étrangère à la question, à savoir pour la dureté, et qui se réduisait à un quotient de la valence divisée par le volume atomique, c.-à-d. à une grandeur dépendant directement du rayon ionique. L'expression de Friedrich a une signification physique et géochimique spéciale; nous y reviendrons tout à l'heure, mais pour l'instant nous devons retenir que la ressemblance des deux expressions — de celle de Kapustinskij et de Friedrich — n'est pas rien qu'extérieure, mais tient à ce que la dureté n'est pas autre chose, en somme, qu'une manifestation de l'énergie superficielle libre du réseau cristallin et, de ce chef, doit être sans aucun doute intimement liée avec l'énergie du réseau dans son entier.

Énergie de réseaux (en kgcal.)

Valence du cation	Formule	Exemple	Limites de l'énergie
III	$A_2^{III}B_3^{II}$	Al_2O_3	4000—2000
IV	$A^{IV}B_2^{II}$	TiO_2	3400—1700
IV	$A^{IV}B_4^{I}$	TiF_4	2800—1400
III	$A^{III}B_3^{I}$	BF_3	1800— 800
II	$A^{I}B^{II}$	MgO	1100— 600
II	$A^{II}B_2^{I}$	CaF_2	800— 400
I	$A^{I}B^{I}$	NaCl	250— 100

Encore une petite remarque. Ainsi que nous l'avons vu, il est permis de considérer l'énergie du réseau comme la quantité de chaleur se dégageant lorsque l'ion se déplace de l'infini jusque dans l'édifice cristallin; par conséquent pour pouvoir caractériser un processus quelconque par les valeurs de l'énergie du réseau, il faut que l'ion se trouve précisément à l'état libre, — il est donc indispensable d'avoir affaire à des systèmes dissociés. Comme nous le verrons dans la suite, cette préposition se justifie pleinement et trouve une confirmation éclatante dans nombre de problèmes géochimiques. L'énergie du réseau détermine la marche de la cristallisation de solutions dissociées, mais nécessite une correction pour l'énergie de dissociation des substances ne se trouvant pas dans le système donné à l'état de ions libres.[1] Enfin, il ne nous suffit pas d'envisager la seule quantité d'énergie; ce qui nous importe encore, du point de vue général que nous impose la loi d'entropie, c'est le caractère de cette énergie, sa capacité de travail. Cette dernière qualité se détermine dans une grande mesure par les particularités de la structure cristalline du fait de sa symétrie, de la parité des éléments du

[1] Il y a plus, au cas que I (l'énergie d'ionisation) est plus grande que U (l'énergie du réseau) il ne se forme aucune construction ionique.

réseau et de ce que Niggli appelle le „Kristallbauplan" (plan architectural cristallin). Il est évident que dans l'équation définitive de la stabilité des minéraux devra figurer un membre représentant cette grandeur.

IV. Les clarkes et leurs valeurs

Ayant achevé une introduction descriptive assez longue je suis en mesure de passer à l'analyse des lois mêmes de la géochimie.

J'ai déjà dit que la géochimie était appelée à résoudre deux grands problèmes: celui de la quantité globale des éléments et celui de leur distribution et migration. Somme toute, ces deux groupes de questions font partie des problèmes les plus cardinaux de toute notre science de la nature, puisque le premier a pour objet de nous faire savoir pourquoi, parmi les éléments, les uns se présentent en général en plus grande quantité que les autres, et le second — pourquoi en tel lieu donné il s'en présente davantage de tels que d'autres, quels sont les domaines où tel élément donné se présente de préférence et quelles sont les combinaisons dans lesquelles il tend à s'accumuler. Ainsi donc, ces deux problèmes au point de vue dialectique se fusionnent en un seul dont l'aspect statique concerne les rapports quantitatifs des éléments au sein d'un système déterminé, tandis que l'autre, d'aspect dynamique, se réduit à mettre en évidence les voies dans lesquelles, en vertu de migration, déplacement, substitution, dispersion, concentration, ces rapports s'établissent. Après un travail presque séculaire effectué dans cette direction beaucoup de données de fait se trouvent recueillies pour divers domaines du cosmos; au cours de ces dernières années des valeurs plus ou moins déterminés ont été obtenus pour les quantités moyennes de chaque élément chimique. Ces grandeurs ont été appelées par moi „clarkes", en l'honneur de F. Clarke, et peuvent être exprimées en chiffres de pourcentage tant de poids que de nombre d'atomes. En portant sur une courbe logarithmique des points correspondants aux dits clarkes pour chaque système cosmique pris séparément, tel que écorce terrestre, météorites, atmosphère solaire ou stellaire, on peut obtenir des courbes caractéristiques indicatrices des rapports quantitatifs des atomes dans différentes parties de l'univers. Dans certains cas ces courbes descendent en pente plus ou moins lente du côté des atomes plus lourds, ce qui caractérise, par exemple, les atmosphères stellaires, type que j'appelle courbe astrochimique; dans d'autres cas elles présentent des discontinuités, de brusques écarts en montée ou en descente, où il paraît assez difficile de prime-abord de découvrir une régularité déterminée. D'une façon générale, toutefois, tous les points des courbes logarithmiques viennent se placer dans une certaine zone, s'inclinant du côté des atomes lourds; les rapports entre les quantités des éléments en excès et de ceux en défaut atteignant la valeur de 10^{13}. Sur cette courbe nous apercevons des écarts pointus vers le haut, c.-à-d. des clarkes d'éléments prédominants et d'autres vers le bas, ceux d'éléments rares ou en défaut. Une analyse détaillée de ces courbes nous

amène à établir une série de traits de périodicité, parmi lesquels les plus saillants sont la périodicité de parité, périodicité par multiples de 4 et de 6. La périodicité de la parité et de l'imparité des éléments est certainement une des lois les plus fondamentales propres aux „clarkes" et s'exprime par le fait que parmi les trois éléments voisins c'est toujours (ou peu s'en faut) l'élément pair qui a un clarke plus élevé que son voisin impair. Cette loi de parité se base sur le rôle spécifique incontestable de la parité dans la structure du noyau, dans la différence des valeurs paires et impaires de la charge, en plus dans la grandeur du numéro atomique, aussi bien dans les poids atomiques des isotopes, dans le type des isotopes, dans la différence des moments magnétique et de rotation, dans la différence des longueurs de parcours des protons en cas de destruction par les α-particules, dans une différence des processus des séries de radioactivité, dans la valeur de l'énergie sur la courbe d'Aston, dans la structure des groupes d'atomes d'après les niveaux isoélectroniques etc. Cette loi se manifeste au dehors à un degré bien plus faible pour les phénomènes liés aux orbites électroniques extérieures (différence entre valences paires et impaires, une certaine différence dans le potentiel d'ionisation, manifestation de la parité dans les bilans thermochimiques de certaines séries morphotropiques, influence exercée sur le nombre de coordination, sur la symétrie des cristaux, sur l'ordre de succession dans les cristallisations etc....), mais elle n'en joue pas moins, tout de même, aussi dans ce domaine se rattachant à la table de Mendeléev, un rôle beaucoup plus considérable qu'on ne l'a cru jusqu'ici. Et c'est à juste titre que Vinassa da Regni a dit „que les lois de la symétrie paire appartenaient aux lois générales les plus importantes de la nature".

Passons à la loi des quadruples. Cette deuxième loi périodique régissant les clarkes est une fonction des poids atomiques et nous montre une très grande prédominance des éléments du type de $4q$ sur ceux à poids impairs, parmi lesquels, à leur tour, ce sont les $4q+3$ qui sont les plus répandus. Ici, il s'agit, sans aucun doute, d'une manifestation de propriétés du noyau et non pas des électrons extérieurs, vu que le type $4q$ est intimement lié à la présence de groupes d'helium dans la composition des noyaux, ce qui détermine la stabilité toute particulière de ces constructions.

Mais en plus de ces deux lois de périodicité, il en a été formulé une troisième en 1932, simultanément par moi et par Sonder à Zürich, d'une netteté et évidence hors ligne, établissant une périodicité des clarkes des éléments chimiques séparés par $6+12$ éléments. Cette périodicité apparaît avec la plus grande netteté non seulement sur la courbe de la composition chimique de l'écorce terrestre, mais même sur la courbe de la composition des organismes animaux (et, de ce nombre, de l'homme) et elle devrait être basée décidément non pas sur le noyau, mais sur la structure des enveloppes extérieures. Et en effet, nous n'avons pas jusqu'à présent de données tant soit peu nettes qui permissent d'établir des rapports reliant cette loi avec quelque périodicité propre au noyau même; quelques données seu-

lement relatives aux courbes de Pokrovskij, de Gapon et de Sommerfeld, en partie à la courbe de Meyer nous permettent de conjecturer l'existence dans les noyaux d'une certaine périodicité de ce type; nous trouvions d'autre part amenés à cette manière de voir par la périodicité des éléments radioactifs, du potassium et du rubidium, séparés par le nombre des éléments 6 + 12; une certaine suggestion provient aussi de l'analyse des atomes par les équations isoélectroniques, dont je parle dans mon „Cours de géochimie", vol. I. Mais toutes ces données ne sauraient suffire à établir incontestablement des rapports reliant cette loi à la structure du noyau; il est évident que bien plus nettement se présente la dépendance de cette périodicité de la structure des orbites électroniques extérieures, c.-à-d. sa liaison avec le système de Mendeléev dans son entier et avec le modèle de Bohr. En 1932, j'ai effectué une comparaison systématique des grandeurs de clarkes avec la structure des atomes, établissant en particulier leur dépendance du saut figurant au modèle de Bohr, pour laquelle j'ai trouvé une certaine expression mathématique; mais me laissant aller à la conclusion erronée qu'il s'agissait ici dans l'essentiel, tout de même, d'une influence du noyau atomique. Il paraît que cette même erreur, sous une forme plus accusée encore, a été commise par Sonder qui, partant de la loi par lui formulée, tentait de construire le noyau même suivant les lois de cristallographie. Or, l'établissement précis du rapport entre les clarkes et la structure de l'atome conduisait inévitablement à la nécessité d'etablir une relation immédiate entre les processus géochimiques et la structure des enveloppes électroniques extérieures. Cette idée qui, pour une certaine part, était à la base des généralisations de Goldschmidt et qui, en partie, faisait entrevoir les rapports des clarkes avec la courbe des volumes atomiques (selon I. Zaslavskij), et nous engageait inévitablement à considérer les associations d'éléments existantes non pas seulement comme un ensemble primordial des atomes, mais comme une certaine accumulation ordonnée, procédant des lois de déplacement et de migration des éléments chimiques. Et il est évident en conséquence que pour bien résoudre le problème de la nature des clarkes il fallait accorder tous nos soins moins à l'examen de leur liaison avec le noyau (dans les phénomènes qui se révèlent d'une éclatante façon dans les lois actuelles de la radioactivité), qu'à l'étude de la dynamique de leur processus de formation, c.-à-d. du régime énergétique qui amène l'accumulation de tels éléments dans tels groupements avec d'autres éléments dans tels domaines déterminés de l'univers. En terminant une communication à l'Académie des Sciences, il y a deux ans, je faisais remarquer que les associations d'éléments chimiques dans des systèmes naturels déterminés devaient être envisagées comme une sorte d'indice de stabilité de ces éléments par rapport aux conditions environnantes et qu'à certains égards ces systèmes étaient comparables à des niveaux d'énergie déterminés. Mais si la stabilité primaire du noyau atomique était d'une importance décisive directe seulement pour un domaine plutôt restreint de processus cosmiques, en revanche pour la grande majorité des cas, au sein

de la nature qui nous environne, il s'agit non pas de la stabilité relative des noyaux mêmes, mais de la stabilité des systèmes de caractère électrostatique qui sont déterminés par la structure et par les caractères des enveloppes extérieures des atomes. C'est cette voie justement que j'ai adoptée dans l'analyse des processus géochimiques et qui m'a conduit à formuler une nouvelle loi énergétique en géochimie.

V. Les processus de migration géochimique

Systèmes géochimiques. Parmi les multiformes processus géochimiques de l'écorce terrestre pour lesquels nous disposons de données empiriques exactes, il y a trois grands groupes de phenomènes à distinguer. D'une part, la migration géochimique des éléments qui se trouve en rapport avec le refroidissement des foyers magmatiques, dont relève, en somme, près de 95% de toutes les associations de minéraux et d'éléments chimiques existant dans la nature. Le deuxième groupe est lié aux processus de déplacement et de migration des éléments chimiques à la surface du globe (dans des conditions hypergéniques). Ce groupe très complexe, dépendant de toute la diversité et la variabilité des facteurs de surface, est étroitement lié à l'activité des organismes vivants et de l'homme même et la marche de ces processus exige encore une analyse géochimique et énergétique approfondie. Enfin, nous réunissons dans un troisième groupe les phénomènes de regroupement des éléments chimiques dans les processus de métamorphisme que nous pouvons pratiquement négliger jusqu'à nouvel ordre, pour autant que le métamorphisme ne comporte pas de migration importante des substances chimiques. Il est clair que dans notre analyse nous devons nous en tenir avant tout aux lois de la géochimie des masses magmatiques au cours de refroidissement, nous efforçant de formuler dans la multiplicité des associations qui y prennent naissance des lois générales.

Nous savons que la différentiation des éléments lors du refroidissement des masses magmatiques, indépendamment des causes qui la déterminent et des forces qui y dominent, procède, somme toute, dans une direction fixée et consiste en un dégagement consécutif des fontes saturées de gaz, de substance cristalline solide, dans la séparation de distillats des composants volatils, laissant subsister un certain reste qui passe de l'état de fusion par des stades de fluides à l'état de solutions aqueuses résiduelles. Dans ce processus physico-chimique compliqué que j'ai examiné par le menu dans mon ouvrage sur les pegmatites, nous pouvons, toujours indépendamment de telle ou telle autre hypothèse sur la marche du processus, distinguer les systèmes suivants les plus caractéristiques et, au point de vue physico-chimique, les plus fermés: tout d'abord la protocristallisation, c.-à-d. le groupe des corps minéraux qui se dégagent avant les autres au début du refroidissement du magma et que nous appellerons de ce chef protoespèces, protominéraux, protocristaux ou protoéléments, n'entendant sous l'addition de

„proto" rien que l'aspect purement chronologique. Au second système nous rapportons les fontes résiduelles — fluides avec la multiformité et la complexité de leurs voies de cristallisation, toujours indépendamment de la façon dont elles s'obtiennent (soit comme dérivés directs de n'importe quels processus de refroidissements plus anciens, soit comme produits de désunion des éléments au cours du processus de refroidissement même); sans égard donc à la façon dont nous interprétons la marche de refroidissement, tout l'ensemble des minéraux, fluides, solutions et éléments relatifs à ces stades finaux sera appelé par nous pegmatites ou encore cristallisation finale — télocristallisation.

En même temps nous verrons se dégager de ces fontes en voie de refroidissement, soit par voie de liquation à l'état liquide, soit par distillation, des complexes de composants volatils qui formeront dans leur ensemble un troisième système ou plutôt une suite de distillats que nous appellerons pneumatolytes ou hydrothermalites. Ce sera en effet un domaine de filons miniers. Comme résultat du refroidissement de l'un et de l'autre système nous obtiendrons un certain résidu, ce sont d'une part les solutions résiduelles de la surface du globe et de l'hydrosphère et d'autre part les systèmes résiduels gazeux de notre atmosphère. Nous obtenons de la sorte encore deux systèmes géochimiques, encore deux complexes d'éléments régulièrement liés à la marche générale du refroidissement des systèmes magmatiques.

Protocristallisation. Tentons maintenant en nous basant sur les données disponibles, d'analyser chacun des systèmes mentionnés en tenant compte spécialement de diverses règles et lois semi-empiriques, semi-théoriques, assez nombreuses et de grande importance, formulées déjà de longue date et définissant d'une façon très heureuse divers aspects de l'histoire de ces processus. Telles, la loi d'Ostwald, concernant les étapes du processus, la loi de van't Hoff sur les composés binaires, la loi minéralogique des phases de V. Moritz Goldschmidt, les lois de la cristallisation eutectique de Vogt et nombre d'autres, parmi lesquelles nous devons encore signaler en particulier la règle de Rosenbusch portant sur l'ordre de cristallisation et les séries de substitution de Bowen. Les deux dernières lois, d'ordre purement empirique, nous initient à une régularité fort curieuse, dont le sens et la portée, cependant, nous restaient cachés jusqu'à ces derniers jours. La règle de Rosenbusch dit que, d'une façon générale, l'ordre de cristallisation, en schéma, se présente comme suit: d'abord les minéraux accessoirs: zircone, apatite, minérais de métaux et divers autres; ensuite de silicates colorés de magnésium et de fer; puis des silicates des mêmes éléments, mais renfermant en partie du calcium; plus loin des feldspaths calciques incolores; puis encore des feldspaths alcalins et, fin de compte, le quartz. Cette règle, d'après Rosenbusch, serait à peu près obligatoire pour toute la cristallisation magmatique, et en effet, elle se trouve réalisée dans la pratique dans la mesure de 90% au moins. Suivant cette règle les premiers complexes minéraux doivent être formés de composés des métaux lourds, notamment de fer,

de titane et riches en magnésium et pour une part en calcium. En réalité nous devons compter dans le groupe qu'on pourrait appeler protoespèces les dunites, les péridotites, les basaltes, en partie des roches comme des gabbro, dont la cristallisation commence à une température élevée, de l'ordre de 1600°, pour se terminer vers 1000°. A ce groupe de roches rocheuses se rattache une grande quantité de minéraux utiles, tels que: diamant, platine, minérais au chrome, asbeste, magnésite, talc etc. Les grands gisements du massif de Bushveldt en Afrique du Sud, une série des gisements des monts Ourals dans les roches ultrabasiques et basiques nous fournissent d'excellentes matières pour juger de la marche consécutive de la cristallisation relative à ces stades initiaux du refroidissement des magmas de profondeur. Nous pourrions, nous fondant sur l'examen d'un grand nombre de gisements, ramener la déposition successive des minéraux à la suite que voici: diamant, fer et nickel métalliques, chromite, rutile, magnétite, spinelle, ilménite, platine en lingots, osmiridium, olivine, pyrite, bronzite, hyperstène, diallague, diopside, horneblendes, actinolithe, plagioclases, sulfures de nickel, de fer et d'arsenic, composés de platine avec l'antimoine, le soufre et l'arsenic. Dans les processus ultérieurs, liés déjà à l'action des solutions aqueuses chaudes se forment la serpentine, le chlorite, le chromo-chlorite, l'asbeste, le talc, le magnésite, les silicates magnésiens, les silicates de nickel et leurs produits de désagrégation argileux. Pour ce qui est des éléments entrant dans la composition des minéraux précités, les voici:

Dominants: **Mg, Si, Ti, Fe, Ni.**
Principaux: **C, O, Ca, Cr, Pt,** Na, Al, P, **S,** Cl, V.
Supplémentaires: Sc, Co, Cu, **Zn, Ge,** Mo.
Accessoires: Sr, **Zr,** Nb, Ag, Ta, **W,** Re.
(Les éléments pairs sont mis en caractères gras.)

Passons en revue les données empiriques précitées. De prime-abord, il saute aux yeux que nous avons affaire à des éléments pairs dans l'écrasante majorité. En portant tous les éléments indiqués au tableau de Mendeléev nous verrons qu'ils occupent précisément le milieu des longues périodes, formant l'ensemble qui a été désigné par Goldschmidt comme le groupe sidérophile. Nous remarquerons en même temps que vers ce groupe vient graviter une série d'éléments voisins, tels que le titane, l'étain, le tantale, le niobium etc.[1] En tout et pour tout les éléments pairs avec une majorité très grande d'isotopes constituent les 95% de la masse totale, et, ce qui est fort curieux, les éléments prédominants et principaux ont tous la structure correspondant au type $4q$.

Mettons en relief un second trait caractéristique des éléments de la protocristallisation. Les principaux éléments ici appartiennent à la famille du fer, c.-à-d. qu'ils sont liés avec le complétement des orbites

[1] Voir les remarquables analyses du platine des Ourals par W. Noddack dans l'article de A. Fersmann (1933).

intérieures et non pas extérieures, de quoi dépend aussi, comme nous l'avons vu, une série de propriétés spéciales des atomes.

Un troisième trait caractéristique, c'est la valence: 12 éléments présentent la valence 4; 10 — la valence 2; pour 8 elle est de 3, pour 4 de 5 et pour quatre la valence est égale à l'unité. Ainsi donc, ces éléments sont doués d'une valence élevée et pour une grande majorité d'ordre pair.

Le quatrième trait, c'est un caractère particulier des valeurs des rayons ioniques. A laisser de côté le beryllium et le bore, en somme, tous les cations de moindre grandeur sont derivés justement des protoéléments, éléments à rayon de l'ordre de 0.50 à 0.80 Å. Nous sommes donc ici en présence de structures cristallines les plus compactes; à cela se rattache aussi le caractère pair des nombres de coordination (6, 4 et 8) et également une symétrie paire, tantôt cubique, tantôt tétragonale. La prédominance de cristaux à axes de symétrie du quatrième ordre parmi les protominéraux les plus tôt formés est fort caractéristique.

Un cinquième trait des protoéléments, c'est le coefficient très élevé de stabilité de la liaison, ne descendant pas au-dessous de 100—350 (seul le magnésium n'atteint pas ces limites). Pour le potentiel d'ionisation nous avons aussi les valeurs les plus élevées qui soient connues pour des cations normaux du type des gaz rares.

Le sixième trait, ce sont les grandeurs caractéristiques remarquables des potentiels ioniques de Cartledge: les valeurs les plus élevées pour les cations, de l'ordre de 5 à 16, reviennent au protogroupe. Enfin, la question fondamentale, ce sont les valeurs caractéristiques de l'énergie des réseaux cristallins. Si nous ne sommes pas en mesure de les calculer en entier, du moins, en prenant au numérateur les nombres de valence et au dénominateur les rayons ioniques, nous devons constater, en égard aux données ci-dessus, que pour la protocristallisation nous sommes en présence de reseaux dégageant une quantité maximum d'énergie, c.-à-d. répondant dans la plus grande mesure à la loi d'entropie.

Il nous est donc possible de formuler la conclusion suivante: les éléments de la protocristallisation possèdent une haute valence paire, des rayons ioniques maximales, une symétrie paire, un nombre de coordination assez élevé, les plus grandes valeurs de potentiel ionique et du coéfficient de solidité de la liaison; autrement dit, les protoéléments possèdent une stabilité maximum des noyaux et, en général, une stabilité maximum sous les rapports mécanique, chimique et électrostatique, ce qui tient aux particularités de structure tant du noyau que des orbites électroniques extérieures. De là dérivent aussi les particularités géochimiques fondamentales caractéristiques de la protocristallisation.

Première particularité: une haute dureté donnant les plus grandes valeurs (10 pour le diamant), et baissant dans les parties froides du processus jusqu'à l'unité (talc). Si réellement la dureté est une expression de la libre énergie superficielle des cristaux, alors il n'y a rien d'étonnant à ce

que la substance la plus dure appartienne aux premiers produits de la protocristallisation à haute valence et à petit rayon ionique.

Deuxième particularité: pour autant que la protocristallisation est en elle-même un processus d'assez longue durée se composant d'une série de moments (plus et moins avancés) de dépositions de cristaux, nous y observons une succession bien déterminée dans la déposition des éléments au fur et à mesure de la baisse de l'énergie des réseaux dont il a été question plus haut.[1]

Une troisième particularité caractéristique de la protocristallisation, c'est le complétement des orbites intérieures. De là dérive une conséquence d'une portée exceptionnelle qui n'est pas encore appréciée à sa juste valeur dans les travaux sur le terrain et par ex. dans les procédés de prospection, à savoir que les principaux protoéléments sont doués des propriétés paramagnétiques des ions peu symétriques, ce qui tient aux orbites intérieures incomplètes. De là dépend aussi un phénomène intéressant déterminant des traits si caractéristiques de coloration des roches: notamment les tons noirs, gris et verts des roches et minéraux de la protocristallisation sont à opposer aux tons clairs jaunes, roses, blancs des granites terminaux et des veines de pegmatites. La subdivision pétrographique des minéraux en incolores et colorés, en minéraux dits phémiques ou mélanocrates et incolores ou leucocrates trouve une expression saillante dans les traits particuliers des ions de protocristallisation. Les tons foncés des basaltes correspondent aux régularités de coloration des ions aux orbites intérieures où un plus haut degré d'oxydation conduit régulièrement aux tonalités rousses, rouges et brunes; ainsi, un facteur de première importance du pittoresque et de la diversité des paysages géographiques, des régions des granits clairs, ou des sombres coupoles de basalte ou de dunite, ou des éclatants produits d'oxydation bauxitiques de ces derniers, trouve son explication dans les particularités spécifiques de la structure asymétrique des orbites intérieures incomplètes de l'atome.

Dans le domaine de la protocristallisation nous observons un parallélisme remarquable entre les traits caractéristiques des éléments et leurs applications industrielles, les éléments les plus répandus de ce groupe, comme le magnésium, le calcium, le silicium et le fer sont en fait la base de notre technologie du bâtiment. La parité et la symétrie non seulement de leurs électrons extérieurs, mais aussi de la structure intérieure du noyau, trouve son expression dans la valeur technologique des composés de ces métaux. À ce même groupe se rapportent des substances refractaires, c.-à-d. ayant les températures de fusion très élevées, ce qui se rattache aux propriétés précitées; tels le chromite, la spinelle, le corindon, le talc, la magnésite. Ici appartiennent également tous les éléments donnant des couches métalliques

[1] En même temps la marche de la cristallisation est accompagnée d'une modification régulière de tous les indices des éléments: s'abaissent graduellement les parités, les valences, le potentiel etc.

stables, car leur oxydabilité difficile dérive précisement de la structure de leurs atomes; tels le nickel, le chrome, le platine (l'or) etc. Ici se trouvent les composés chimiques les plus stables employés dans l'appareillage chimique, — le platine, le zirconium, le niobium, le tantale.

Je me suis attardé par le menu aux éléments de la protocristallisation pour en tirer parti comme d'un exemple mettant bien en évidence comment, en partant de l'analyse des grandeurs passées en revue dans notre introduction, on peut déduire une série de traits géochimiques caractéristiques. L'ensemble des coefficients considérés dans notre analyse est, certes, destiné à être dans l'avenir réuni en une équation unique de l'énergétique des cristaux et à former la base de toutes les lois géochimiques d'extension et de succession non seulement des élément mêmes, mais encore des composés qui en résultent et des associations minéralogiques qui déterminent leur paragénèse dans les gisements et dans les roches de l'écorce terrestre.

Pegmatites. Je passe au second groupe de roches, soit à la cristallisation résiduelle, à laquelle nous rapportons toute sorte de pegmatites granitiques, réceptacles typiques de métaux rares, de pierres précieuses et de composés d'alcalis rares. Un examen détaillé des pegmatites nous permettra de passer d'emblée aux propositions fondamentales formulées par moi dans ma monographie, consacrée à ces formations et qui se ramènent à la liste ci-dessous de la cristallisation successive des minéraux propres aux veines pegmatitiques: monazite, orthite, composés noirs du titane, du niobium, du tantale et de l'uranium (avec une certaine quantité de fer et de calcium), composés de zirconium, composés de bore (tourmalines), feldspaths et quartz, composés de béryllium, silicates de sodium, de lithium, de caesium et de rubidium; et puis les composés renfermant le fluore, l'hydrogène, l'hydroxyle etc. Au cours du long processus de la cristallisation, allant de 800 à 100°, des phases séparées se font entrevoir, où les éléments chimiques suivent l'ordre indiqué. Les éléments caractéristiques des veines de pegmatites sont les suivants:

Éléments dominants:		Al, **O, Si,** P, Na, K, Li.
„	principaux:	H, **Be,** B, F, Si, Mn, Y – ETR, **Zr, Hf.**
„	supplémentaires:	S, **Ca, Ti, Fe,** Ga, Rb, Cs, Nb, Ta, **Mo, Sn, W, Th, U.**
„	accessoires:	**He, C, Mg,** Cl, Cu, **Zn, Ge, Sr, Ba,** Re, Au, Tl, **Pb,** Bi.

(Les éléments pairs sont indiqués par des caractères gras).

Nous voyons de cette liste que les éléments pairs sont ici relativement peu nombreux et que les éléments caractéristiques, dominants, l'oxygène et le silicium exceptés, sont impairs.

Considérons les traits caractéristiques des minéraux et des éléments de la cristallisation finale. Avant tout nous devons remarquer que portant les éléments sus-indiqués sur la table de Mendeléev, nous verrons qu'ils oc-

cupent le champ des lithophiles, à gauche des parties centrales des longues périodes, c.-à-d. qu'ils appartiennent aux constructions ioniques du type des gaz rares. Le petit tableau ci-dessous, résumant un travail de longue haleine effectué par moi pendant 20 années sur la géochimie des veines pegmatitiques, met en évidence les rapports des éléments des divers types dans les produits de la proto- et de la télocristallisation.

On voit de cette table que parmi les cations de la protocristallisation la quantité des éléments pairs surpasse de près de 30 fois celle propre à la cristallisation finale, où la quantité des métaux alcalins augmente dans une proportion de 5 à 7 fois, tandis que celle du magnésium diminue 150 fois, du fer 25 fois, du manganèse 13 fois; tandis que dans la protocristallisation la quantité des éléments de type $4q$ surpasse 12 fois celles des impairs, dans la cristallisation pegmatitique de la fin ce rapport n'est plus que de 3.5, les éléments de type $4q+3$ venant prendre une place importante. À signaler aussi des données très curieuses pour les valences: 12 éléments présentent une valence égale à 1, 9 une valence de 2, autant les valences de 3 et de 4, 2 éléments la valence 5, autrement dit les valences prédominent dans l'ordre: 1, 3, 2, 4, 5; dans la marche de cristallisation la valence change, dans les grandes lignes, ainsi: d'abord 3 et 5, ensuite 4 et 3, puis 2 et 1. Ainsi donc, la valence paire cède le pas à l'impaire, dans laquelle le rôle prépondérant appartient à la valence 1.

	Pourcentage dans la protocristallisation	Pourcentage dans les pegmatites	Rapport
$4q$	89	75	: 1.2
$4q+1$ } . . .	7.5	22.0	× 3
$4q+3$ }			
Cations pairs .	20.3	0.7	: 30

Très caractéristique est la prépondérance des valeurs extrêmes, particulièrement des grandes valeurs des rayons ioniques. Nous observons ici les rayons minimes du beryllium et du bore, mais la partie prédominante des cations appartient aux plus gros — de 1.3 à 2.3 Å; il suffit de donner l'énumération de ces éléments s'accumulant dans les phases finales de la télocristallisation: hydrogène, iode, fluore, strontium, baryum, potassium, rubidium, caesium. Grâce à ce fait nous sommes en présence d'une faible densité d'un grand volume et de nombre élevé de coordination (correspondant à une faible stabilité) des réseaux pour la plupart impair ou égal au nombres de 3, 6 et 12. La symétrie du réseau cristallin dérive des valeurs de la valence et des nombres de coordination; un rôle caractéristique revient aux axes trigonaux, formant des cristaux cubiques ou trigonaux. Le quartz, le béryl, les micas, les chlorites, les hornblendes, le schörl et une longue liste des minéraux des pegmatites se rapportent précisément à ces réseaux trigonaux et trigonaloïdes. Caractéristiques sont aussi les valeurs de la liaison d'après le coefficient de stabilité; elles ne dépassent pas 100 et baissent à mesure que la cristallisation

suit son cours; il en est de même pour le potentiel d'ionisation qui est minime et baisse graduellement au cours du processus. Les potentiels ioniques sont aussi très faibles et diminuent encore au fur et à mesure de la marche du processus. L'énergie du réseau éprouve une décroissance catastrophique d'une valeur relativement élevée (plusieurs milliers de kgcal. par g-molécule jusqu'à quelques centaines dans les produits de la cristallisation).

Passons donc aux conclusions:

Toutes les propriétés caractéristiques des éléments de la cristallisation terminale sont de signes et de grandeurs inverses par rapport à celles qui sont typiques pour les proto-dépositions. Nous avons affaire ici à un minimum de stabilité des noyaux et des enveloppes électroniques extérieures. Dans toute sa marche, à partir des stades initiaux de la protocristallisation jusqu'aux points terminaux des fontes pegmatitiques, le processus suit une seule et même direction, et simultanément avec la baisse de l'énergie diminue la dureté, augmente la solubilité, s'accroît la mobilité du système, commence l'hydrolyse des composés et leur migration. De nouvelles valeurs pratiques surgissent: à la place des éléments pairs et stables (lesquels sont, du reste, partiellement caractéristiques aussi pour les stades initiaux des pegmatites, comme le titane et le zirconium) apparaissent des éléments univalents (lithium, caesium, rubidium, fluor), c.-à-d. le groupe des éléments de l'industrie des „métaux rares".

Dans ce processus graduel nous observons une périodicité, qui lui est propre: de front avec la direction générale de tout le processus magmatique de refroidissement dans le sens de la baisse de l'énergie et, partant, de la stabilité, nous observons la même loi dans chaque système physico-chimique envisagé séparément, aussi bien pour la protocristallisation qu'aux diverses étapes des dépositions finales.[1] Cette périodicité paraît être de la plus grande portée pour la connaissance de la géochimie du processus de la nature et promet de nous conduire à une série de conclusions exceptionnellement importantes.

Chalcolithes. Nous passons au troisième système geochimique que nous nous bornerons à effleurer en toute brièveté, car l'examen précédent du processus fondamental de refroidissement nous a fait voir les principaux stades géochimiques et géoénergétiques des phénomènes naturels. Comme on l'a vu, dès les stades de début du refroidissement des fontes silicatées commence la séparation des métaux occupant le milieu ou l'aile droite des longues périodes de la table de Mendeléev, c.-à-d. des éléments dont les ions ne présentent pas le caractère de gaz rares, mais appartiennent à des groupements quelque peu plus compliqués (en partie à orbites intérieures complétés ou ayant des orbites de 18 à 20 électrones). Ces éléments s'accumulent dans diverses veines des gisements des minéraux et c'est à eux que

[1] Ainsi, dans la cristallisation granitique et pegmatitique nous observons une superposition à la longue période générale d'une certaine périodicité secondaire correspondant au changement brusque de la marche du processus au commencement de la phase *F*.

sont liés les problèmes les plus importants de l'utilisation pratique des métaux lourds, tels que molybdène, étain, wolfram, bismuth, cuivre, argent, zinc, plomb, etc... Nous savons que l'ordre dans lequel ces éléments viennent se déposer dans les complexes de veines a été désigné d'une façon purement empirique au cours des vingt dernières années par Emmons, Lindgren et Niggli; le tableau suivant présente la succession de dégagement des métaux se trouvant de préférence à l'état des sulfures et, pour une certaine part, dans les séléniures et tellurures; nous y ajoutons leur valence dans ces composés, la température de séparation probable, les rayons des ions métalliques et les énergies approchées des réseaux des systèmes cristalliques fondamentaux.

Tableau de la cristallisation des chalcophile

Éléments	Mo	Re	Sn	W	Bi	Fe	As
Température de déposition .	600°		500°			400°	
Valence	IV	IV	IV	IV—V	III	II—III	I
Rayon ionique	0.68	0.68	0.74	0.68	—	(0.67) 0.83	mê
Énergie du réseau	env. 4000—3000 kgcal.					env. 850	?

Nous voyons du tableau ci-dessus que l'ordre de succession dans la séparation des éléments est en général empreint d'une régularité incontestable, pouvant se ramener à un abaissement graduel de la valence et à un accroissement des rayons ioniques. Une position spéciale, toutefois, revient dans ce système au bismuth, à l'antimoine et à l'arsenic qui ne se conforment nullement à l'ordre signalé et ne se rangent pas dans le schéma des énergies décroissantes des réseaux. Mais, si nous nous rappelons que les sulfures de ces métaux mêmes se trouvent en solution aqueuse à l'état non dissocié et que leurs réseaux sont incommensurables avec les autres, nous devons prendre en considération que l'énergie se dégageant à la cristallisation de ces composés sulfurés sera égale à l'énergie théorique des réseaux moins l'énergie de dissociation des molécules. Si nous calculons d'après la valeur du potentiel d'ionisation la quantité de calories nécessaire pour ce dernier travail et déduisons ce nombre (de l'ordre de grandeur de 2500 cal.), nous obtiendrons pour l'énergie libre de cristallisation de Sb_2S_3 et de As_2S_3 une valeur de 400—500

[1] Très incertaine est la position de Au, encore que Gornostaev (1933) rattache l'or pour sa totalité aux processus ultérieurs, avec les autres éléments de valence 1. L'énergie du réseau U n'est donné qu'approximativement pour servir à l'orientation en kgcal.

kgcal. seulement, ce qui remet l'antimoine et l'arsenic à la place qui leur revient dans la série générale.[1]

Nous voyons donc, au sein de ce système géochimique, se dessiner d'une façon bien définie un ordre de succession procédant dans la direction de la baisse de l'énergie de cristallisation et cette succession peut, en général, être juxtaposée avec la série consécutive des éléments formant la table de Mendeléev. Cette conclusion a une grande portée théorique et pratique, puisqu'elle montre des voies à une étude plus approfondie des rapports mutuels des sulfures dans les gisements naturels et explique les lois des zones concentriques en géochimie, c.-à-d. les lois de la répartition spatiale des éléments autour des foyers refroidissants. „Auréoles" des gisements métallifères,

dans les pneumatolithes et dans les hydrothermalites

Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Ag	Sb	As[1]	Hg
	300°			200°		100°		100°
I—II	II	II	II	II	I	(III)	(III)	I
0.96	0.83	1.32	0.78	0.82	1.13	—	—	1.12
?	850	550	800	800	450	(3000)	(3000)	450
	$U - E$ = env. 500						env. 500	

chaînes allongées à accumulations zonales des métaux, vastes ceintures de minérais, s'étendant sur des milliers de kilomètres, comme la ceinture Mongolo-Okhotsk ou celle du sud de la Chine, — tout est actuellement en train de passer du domaine de règles empiriques dans celui de décomptes mathématiques exacts et ces phénomènes géochimiques de la nature se trouvent être fonctions de la structure de l'atome et des traits caractéristiques qui lui sont propres dans la table de Mendeléev. La loi de la baisse de la valence et de l'énergie ou, comme je l'appelle brièvement, la loi du paragène, est ainsi à la base des immenses ceintures de minérais que nous avons étudiées au cours de ces dernières années et parmi lesquels la ceinture Mongolo-Okhotsk réclame une attention spéciale, s'étendant du désert de Gobi à la Daourie, ensuite par la Mandchourie dans les régions des fleuves Selendja et Zeia, tournant au nord-ouest, enveloppant la Léna, formant la crête de Verchojansk et finissant à l'Océan du Nord. Je lui attribuais de prime-abord une longueur de 1400 km; de nouveaux travaux lui en donnent 2500. Les éléments

[1] Ce cas nous suggère la considération, que, d'une façon générale, dans l'équation de la succession des cristallisations doit entrer également le degré de dissociation des composés.

y sont répartis dans un ordre déterminé par la succession dont il a été question plus haut: suivant l'axe se trouvent les éléments des températures plus élevées, c.-à-d. du milieu de la table, sur la périphérie — les éléments de son flanc droit.

Hydrosphère. Touchons très brièvement aux deux derniers systèmes géochimiques, l'hydrosphère et l'atmosphère.

Tout d'abord quelques mots sur le problème da la géochimie de l'océan. Les courbes par moi construites des clarkes des eaux océaniques font voir un phénomène remarquable. La courbe des éléments impairs, pour la première fois dans l'analyse des systèmes naturels, dépasse celle des pairs; la valence des éléments est exceptionnellement petite, la solubilité est grande; on observe une accumulation d'ions à rayons maximales; les énergies des réseaux des produits de cristallisation des solutions aqueuses des océans, des mers, des lacs, présentent des valeurs minimes. Tout cela est caractéristique au point de ne pouvoir être considéré autrement que comme une conséquence extrême des mêmes principes que nous avons mis à la base de l'examen du refroidissement des systèmes géochimiques naturels. Le tableau des dépôts provenant des solutions aqueuses concentrées n'est pas moins frappant. Sans m'y attarder à cette place, je me bornerai à indiquer que les mêmes régularités y sont évidentes: d'abord se dégagent les éléments pairs à grande valence, à petit rayon ionique; graduellement les éléments pairs sont remplacés par les impairs, les valences diminuent, les rayons ioniques augmentent.

En effet, il suffit rien que de rappeler d'après le schéma de van't Hoff la succession dans la variation des rayons ioniques pour l'ordre de cristallisation des solutions salines pour que la signification de nos conclusions devienne evidente:

Cations	Si	Al	Fe	Ca	Mg[1]	Na	K	Rb	Cs	—
Rayons ioniques .	0.39	0.57	0.67	1.06	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65	—
Anions				CO_3		SO_4		Cl	Br	I
Rayons ioniques .				2.57		2.90		1.81	1.96	2.20

Processus superficiels. Les rapports les plus étroits relient aux processus d'accumulation des substances dans les océans les phénomènes s'accomplissant dans l'enveloppe solide du globe. Ici, les processus propres à la formation des sols retiennent une série d'éléments chimiques de destruction et conduisent, dans les conditions complexes de l'écorce terrestre, au dégagement des hydroxydes de divers éléments. Le potentiel d'oxygène et la concentration des ions d'hydrogène déterminent l'ordre de succession de ces

[1] Tout comme dans d'autres cas, le Mg est seul à mal cadrer avec le schéma. Élément typique des protocristallisations, le magnésium n'en est pas moins doué d'une nature à double face dans les processus géochimiques, ce qui m'est incompréhensible au point de vue de sa structure.

dégagements et le tableau ci-dessous rattache cet ordre à p_H, à la valence, au potentiel ionique et aux particularités géochimiques.

Que voyons nous dans ce tableau? Une régularité remarquable. La suite de gauche à droite répond à l'hydrolyse des composés allant des solutions acides aux alcalines. La concentration des ions d'hydrogène va en croissant. La valence baisse, le potentiel ionique diminue de dix unités à une demie. L'énergie des corps déposants successivement diminue peu à peu. Or, si nous appliquons ce schéma à l'écorce terrestre nous verrons, en regardant la géographie de ce tableau, que les parties gauches en répondent aux processus de l'arctique, viennent ensuite ceux des tourbières de nos latitudes moyennes; pour des valeurs de 7 et 9 p_H de la concentration des ions d'hydrogène nous passons aux eaux salées de l'océan et aux bassins des climats de steppes pour achever notre tableau dans sa partie droite par les régions à régime désertique. Dans les conditions de l'arctique il n'y a que les éléments des parties gauches du tableau qui se déposent, dans les conditions désertiques la déposition s'opère pour tous; la limite de déposition se déplace vers la droite.

Schéma du dégagement des oxydes hydratés dans la zone de l'hypergénèse

p_H	0		1		2		3		4		5		6		7		8		9—10		11—12		13		14	
Potentiel ionique	10	7.5	7.7	7.0	7.3	5.0	4.0	5.9	5.9	4.5	4.3	4.8	5.3	3.0	2.8—3	2.4	2.7	2.2	2.6	2.0	1.5	1.3	1.0	0.7	0.6
Valence	IV	IV	IV	V	V	IV	IV	IV	II	III	III	III	III	II	III	II	II	II	II	II	II	I	I	I	I
Éléments chimiques . . .	Si	Ge	Mn^{IV}	Nb	Ta	Zr	Th	Ti	Be	Fe^{III}	Mn^{III}	Ga	Al	Cu	Fe^{II} Y—Ce		Co	Zn	Mn^{I}	Mg	Ca	Ba	Li	Na	Rb	Cs
Domaines génétiques . . .	arctique				(tourbières) latitudes moyennes								fleuves		océans						déserts					
Caractère des solutions . . .	solutions acides				l'acidité baisse →																		solutions alcalines			

se réunissant dans le groupe zéro des gaz rares. C'est un tableau aux points de vue géochimique et géoénergétique extraordinairement net des atomes les plus mobiles, les moins stables de l'écorce terrestre.

VI. Conséquences générales. Conclusion

J'ai achevé mon bref aperçu des stades essentiels des processus géochimiques naturels, sans m'attarder à nombre de détails. J'ai entièrement laissé de côté les processus hypergènes dans toute leur complexité, mais je dois dire que là aussi nous observons les mêmes régularités, les mêmes lois. Nous pouvons passer à quelques conséquences qui s'imposent à la suite de notre analyse des phénomènes naturels.

Nous voyons se démêler en une chaîne complexe à travers le temps l'écheveau primitif des éléments qui ont donné naissance au globe terrestre. Cette différentiation graduelle, partant de quelques rapports primordiaux qui nous restent encore inconnus, liés évidemment à la stabilité du noyau, conduit du fait de migrations multiples à la formation de divers produits de différenciation, résultant de l'accumulation de certains éléments dans certains systèmes, de leur dispersion dans d'autres. Les lois de cette différenciation ne présentent pas un caractère absolu, ce n'est que dans une suite de changements qualitatifs et quantitatifs que se modifient les rapports primordiaux, se soumettant à des régularités déterminées de répartition successive en systèmes à faible réserve d'énergie et en résidus à grande réserve. Les lois de l'énergétique nous expliquent la marche de ce processus, soumis en premier lieu à la loi fondamentale d'entropie, au principes de Le Chatelier et d'Ostwald, répondant en général à la loi de „travail maximum" de Berthelot, mais — ce qui nous importe tout spécialement — obéissant complètement à la loi de Hess. Les combinaisons des éléments et des minéraux au sein de la nature, les clarkes des différents systèmes géochimiques, la dispersion et la concentration des éléments, la composition des roches et leurs rapports mutuels ne sont pas dûs au hasard.[1] La loi régissant l'association des éléments et de leur composés, la loi de leur paragénèse, nous pouvons, appliquant un terme ancien de Breithaupt, appeler tout court „p a r a g è n e". Sous ce terme „paragène" nous entendons la relation de dépendance fonctionnelle qui existe entre la transition successive des éléments au cours des processus géochimiques d'un état énergétique dans un autre en vertu de leurs propriétés atomiques et ioniques. L'équation de paragène n'est pas encore mise en formule; nous ne sommes pas encore en mesure de préciser quelles seront les grandeurs fondamentales qui permettront de prévoir la marche des processus géochimiques avec une exactitude ma-

[1] Je dois rappeler ici une phrase remarquable du minéralogiste et petrographe P. Čirvinskij dite il y a quinze ans et compréhensible seulement à la lumière des idées les plus récentes: „Les roches — ce sont des cimetières d'éléments sur la route vers l'entropie". Cette phrase pourrait, en somme, servir d'épigraphe à ma communication.

thématique, mais nous savons qu'au numérateur il y figurera la valence des éléments chimiques, qu'au dénominateur il y figureront les rayons ioniques ou les volumes atomiques, que des termes complémentaires pour la polarisation viendront corriger le dénominateur, tandis que l'expression du numérateur devra être précisée par l'introduction des coefficients de la géométrie du réseau cristallin; enfin, un membre spécial devra mettre en valeur la capacité de travail de l'énergie de cristal sur la base de la loi de parité. L'équation du paragène est pour mettre en rapport avec la marche de la cristallisation une baisse consécutive de propriétés suivantes: valence, parité, potentiels ioniques, coefficient de stabilité, potentiel d'ionisation, symétrie, degré de substitution isomorphe, dureté, nombres de coordination, et — avant tout — une baisse de la valeur de l'énergie du réseau et principalement de sa capacité de travail; en même temps la loi du paragène déterminera une augmentation des rayons ioniques, des volumes atomiques, de la solubilité, de la „pureté" des composés chimiques et une complication graduelle des constructions mêmes: des structures exprimées par un point nous passons, par des réseaux en chaînes, à des lames et plaques, pour aboutir à des constructions compliquées de trois dimensions. L'assujettissement de ces rapports à des lois et régularités définies est facilitée par le fait que l'immense majorité des constructions cristallines naturelles se rapporte aux structures ioniques, de coordination, à liaisons „ouvertes" (apres Kossel) et que les groupements plus compliqués du type atomique, métallique ou moléculaire fermé constituent beaucoup moins de 1 pour cent du total. L'ordre de succession du passage dans l'écorce terrestre des éléments à l'état de systèmes moins mobiles suit l'ordre de la baisse des valeurs de stabilité des éléments sous les rapports intraatomique, électrostatique, chimique, mécanique et énergétique.

La loi du paragène peut être analysée également au point de vue spatial; elle détermine, de pair avec la succession chronologique, la distribution des éléments chimiques des profondeurs de l'écorce terrestre à la surface. Les clarkes des diverses géosphères ne sont pas autre chose que des étapes séparées dans le processus de différentiation des éléments. À notre point de vue ce sont des niveaux d'énergie géochimique déterminés, à commencer par les zones profondes de la protocristallisation contenant les sidérophiles typiques de Goldschmidt, jusqu'aux granites supérieurs de la télocristallisation, où la surface du globe est terminée par les formes les plus évoluées de la suite générale du paragène, — par l'hydrosphère et par l'atmosphère. L'énergie libre, capable de travail, du système résidue s'accroît à mesure du rapprochement à la biosphère et il est bien probable que dans les conditions de la surface terrestre, là où les lois de la vie et de l'activité de l'homme viennent faire irruption dans les processus géochimiques de la nature, leur énergétique a le signe inverse (Jeans).

Enfin, la loi du paragène relie étroitement la répartition des éléments dans le temps et dans l'espace la table même de Mendeléev indiquant une

progression commençant du milieu des longues périodes vers la gauche (partiellement vers la gauche et vers le haut) et dans une moindre mesure vers la droite (et vers le haut), terminant le processus par l'atmosphère de gaz rares, situés à la fin des périodes. En analysant les processus naturels nous aboutissons inévitablement aux idées remarquables esquissées par V. Vernadsky dès il y a quinze ans et que l'on peut formuler dans la proposition suivante: Les éléments chimiques par leurs traits géochimiques se partagent en deux groupes, soit en éléments de concentration et en éléments de dispersion. Pour les deux groupes la concentration et la dispersion sont respectivement leur forme la plus stable, répondant à la loi d'entropie. Aux éléments de concentration appartiennent plus de 80% de tous les atomes pairs à grande stabilité des noyaux, à grande solidité des orbites extérieures, à grandes valeurs du coefficient de stabilité et du potentiel ionique. Au point de vue de l'utilisation industrielle nous observons dans ce groupe d'immenses accumulations contenant jusqu'à 10^{40} atomes dans un seul gisement; ce groupe occupe le milieu et le haut de la table de Mendeléev. Les éléments de dispersion présentent des traits différents: 75% d'impairs à faible potentiel ionique, à grands rayons ioniques, à valeurs inférieures caractéristiques des coefficients de stabilité et à traits bien saillants de faible stabilité des noyaux mêmes. La dispersion de ces éléments, auxquels appartiennent aussi les éléments radioactifs, est une des formes d'accroissement de l'entropie du système.

C'est en conformité avec la nature de ces propriétés des éléments chimiques que s'effectue aussi leur utilisation au service de l'industrie:

1) **C, Mg, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Pt** — voici une première liste d'éléments pairs, multiples de quatre, éléments à grande solidité des noyaux d'isotopes et à hauts indices de stabilité électrostatique et mécanique. Dans ce groupe d'éléments l'industrie puise les matières premières de la technique du bâtiment, de la construction des machines, des alliages stables.

2) D'autre part l'humanité tire parti d'un autre type d'éléments: Cs, Rb, I, Na, P, N — tous éléments impairs à bas clarkes, aux systèmes diffus, de faible stabilité et de faible solidité. Tout le domaine des équilibres mobiles dans l'industrie en utilise les propriétés: c'est là-dessus que se basent l'agrochimie, l'industrie chimique, les procédés les plus délicats de l'électrotechnique.

L'homme tire profit des lois de la nature dans la poursuite de ses fins: en construisant, au lieu des systèmes immobiles des silicates difficilement dispersibles, des modèles mobiles, il fait baisser la valence et augmenter les rayons: en accord avec les lois du paragène il obtient des structures moins stables. Ou bien, voulant obtenir des alliages de plus haute dureté pour les besoins de sa technique, il agit en sens inverse.

La table de Mendeléev avec ses réseaux de valence, avec sa périodicité des volumes, nous suggère les voies d'une nouvelle technologie sur le point de naître.

Nous touchons à la fin de notre aperçu.

De la terre avec sa loi géoénergétique du paragène il nous faut porter nos regards vers les vastes échelles de la chimie cosmique et les noms de Saha, d'Eddington, de Jeans et de Russell nous serviront de guides dans cette voie.

Dans les profondeurs des étoiles à des températures de 40 millions de degrés et à des pressions de 10^{28} g par cm^3 nous rencontrons les premiers systèmes d'éléments chimiques. Nous en soupçonnons à peine la nature, la destruction des atomes est accompagnée de leur formation. Les atomes légers s'y désagrègent par radiation, il s'y effectue une différentiation d'après la stabilité des noyaux mêmes.

Surface des étoiles des systèmes cosmiques. Différentiation des gaz dans des conditions de température de l'ordre de 20 000° et de pression allant jusqu'à un état de dispersion de 10^{-24} g par cm^3. Les atomes sont à un degré considérable „dévêtus", comme dit Eddington, privés de leurs enveloppes extérieures, dépourvus dans une grande mesure (peut être ne les ayant pas encore acquis) de leurs traits chimiques spécifiques. La loi de Laplace (avec la correction de Kapustinskij) dirige les processus de migration. La pression de la lumière les déplace selon ses lois.

Corps refroidissants du soleil et des étoiles froides à températures de la surface de 3000—4000° env., étoiles rouges à atmosphères de température s'abbaissant jusqu'à 1800°. Commencement des processus chimiques, séparation des éléments suivant le type de structure. Influence croissante du système de Mendeléev. Formation de groupes séparés sidérophiles, chalkophiles, lithophiles. Première subdivision en structures paires stables des météorites (fer et roches météoritiques) et des substances dispersées de l'espace interstellaire (calcium, sodium, potassium).[1]

Système cosmique suivant. Commencement de la cristallisation; règne de la loi d'entropie. Nouvelle loi sommaire du paragène; section transversale de l'écorce terrestre par niveaux de l'énergie; analogie avec la structure de l'atome et, comme stade suprême — accumulation de systèmes énergétiques mobiles à grande énergie intrinsèque à la surface du globe terrestre, de la vie, de la force créatrice et organisatrice de l'humanité! Infraction de la deuxième loi de la thermodynamique comme une forme nouvelle d'équilibre énergétique. La loi de Mendeléev détermine entièrement le cours de ces processus.

Les clarkes des géosphères sont les associations régulières d'éléments de niveaux énergétiques déterminés — de là les rapports qui les relient aux divers champs de la table de Mendeléev.

Ainsi donc, tout le cours des processus chimiques de l'univers n'est pas autre chose qu'un immense système de Mendeléev, au sein duquel les

[1] La composition des tectites ne correspond-elle pas à ce groupe de substances dispersés?

lois de l'énergétique et les niveaux d'énergie régissent quasiment des carreaux séparés, déplacent les éléments et les associations d'éléments dans le temps et dans l'espace.

Les idées nouvelles font irruption dans la cristallographie, dans la géologie, dans l'astronomie; sur cette base croissent la cristallochimie et la cosmochimie. De nombreux coefficients numériques déterminent les traits caractéristiques de l'atome et de l'ion, il y en a trop encore pour pouvoir présenter la nature de l'atome par une expression unique tant soit peu satisfaisante, ils sont trop pour permettre de construire une fonction simple du paragène; mais nous voyons décroître peu à peu le nombre des grandeurs dépendantes pour être remplacées par une liaison fonctionnelle et comme des équations nouvelles simplifiées des processus cosmiques viennent remplacer nos représentations surannées. Le carreau de la table de Mendeléev, avec la valeur de la charge et les termes caractéristiques, sera la grandeur fondamentale de l'équation à venir, dans laquelle la mesure unique des processus dans le temps et dans l'espace sera le kilowatt, le volt ou la calorie. L'énergie et l'énergétique de la création dominent sur notre pensée — „par tout le monde s'exercent côte à côte les tendances à l'association et à la dissociation et tout ce qu'au premier aspect apparaît immobile et inharmonieux ne constitue en fait qu'une forme de l'équilibre mobile régnant partout" — ainsi parle Mendeléev. Les schémas anciens et les anciennes conceptions chimiques sur l'indépendance de la substance et de l'énergie cèdent la place à la loi d'Einstein, géniale dans sa simplicité, reliant entre elles la matière et l'énergie. Dans l'évolution incessante de toutes choses changent aussi nos notions, et chaque année apporte sans trève des idées nouvelles. Mais au milieu de toutes les modifications, de toutes les théories changeantes, une loi reste intacte — c'est la loi périodique de Mendeléev![1]

Pourquoi en est-il ainsi? Pourquoi est-ce précisement elle qui, malgré toutes les rivalités des courants de pensée, nonobstant l'élan révolutionnaire des idées nouvelles, mettant bas les principes surannés, démolissant les vieilles théories, pourquoi la loi de Mendeléev est-elle seule à rester inébranlable?

Je pense qu'il est facile de répondre à cette question. C'est parce que la loi de Mendeléev est extraordinairement simple, parce qu'elle est en réalité une expression, claire comme l'analyse mathématique, de la nature même. Pas de doute pour nous, les années iront leur train, les théories et hypothèses contemporaines seront réléguées dans l'histoire, nos conceptions du monde seront remplacées par d'autres, foncièrement différentes, tout changera... mais la loi de Mendeléev vivra toujours!

[1] Après mon discours au congrès le cam. Kislicyn a déclaré avoir indiqué dès 1932 la liaison entre la géochimie et la table de Mendeléev. L'absence d'un exposé imprimé de ces idées ne me permet pas à cette heure de juger du caractère de ses conclusions.

Résumé du discours de A. Fersman

1. Les associations naturelles des minéraux et des éléments sont réglées, tant sous le rapport qualitatif que sous le rapport quantitatif, par des lois géochimiques et géoénergétiques déterminées; c'est à cela que tient le caractère relativement constant, simple et nettement défini des complexes minéralogiques, le nombre insignifiant des espèces minérales, la constance des associations géochimiques et l'uniformité des processus géochimiques naturels.

2. Au cours des processus naturels il est permis de distinguer des systèmes géochimiques séparés correspondant à des cycles physicochimiques déterminés de processus et répondant au point de vue énergetique à des niveaux d'énergie déterminés.

3. La marche de la différenciation des éléments des systèmes géochimiques et l'ordre correspondant de succession dans la transition des phases gazeuses mobiles à la phase liquide ou cristallique répond généralement à la loi d'entropie et au principe de Le Chatelier (ainsi qu'à ceux d'Ostwald, de Hess et de Berthelot).

4. L'expression sommaire de l'énergie des réseaux donnée par A. Kapustinskij (pour des systèmes simples) sous forme d'un quotient de la division du produit des valences par la somme des rayons ioniques indique dans les grandes lignes (à condition de dissociation en solution ou en fonte) la voie de la cristallisation consécutive.

5. À titre égal avec la loi d'entropie un rôle important dans la détermination du cours des processus naturels revient au type de l'énergie libre du système, dépendant de la valence, des nombres de coordination, de la symétrie du réseau, de la parité de tous les éléments et des propriétés géométriques de la structure cristalline (Niggli).

6. Le cours de la différenciation dans le refroidissement des systèmes primaires portés à hautes températures conduit d'une part à des dépositions successives de composés d'éléments d'abord des plus stables, par conséquent le mieux se conformant à titre sommaire à la loi du minimum, de l'énergie capable de travail du système et, d'autre part, à l'accumulation dans le résidu des systèmes les plus mobiles (solutions, fontes, fluides, gaz etc.) d'éléments à réserves maxima d'énergie libre et capable de travail.[1]

7. La loi géoénergétique de succession des cristallisations correspond d'une façon générale à la table de Mendeléev en déplaçant (dans le schéma) les champs des éléments des niveaux d'énergie inférieurs aux plus élevés, du centre des longues périodes vers les bouts occupés par les gaz rares, en transportant les systèmes silicatés du centre vers la gauche et les pneumatolytes et les formations hydrothermales chalkophiles du centre vers la droite.

[1] Les exceptions observées pour quelques éléments (par ex. Be, Au ou Sn, Bi) ou pour quelques processus (processus agpaitique des magmas alcalins) présentent un intérêt spécial pour l'étude du problème dans son entier.

8. Dans la section transversale de l'écorce terrestre la loi géoénergétique de succession des cristallisations détermine une série de niveaux géoénergétiques, à entropie maximum dans la profondeur de l'écorce terrestre et à transition vers des niveaux d'énergie libre plus élevés à la surface, indiquant les rapports reliant les géosphères dans l'éspace et dans le temps avec l'énergétique des processus.

9. Il est bien probable que comme forme extrême d'accumulation d'énergie libre, en partie échappant même à l'empire de la loi d'entropie, sont à considérer les niveaux de la biosphère et de la technogénèse dérivant de l'activité de la substance vivante et spécialement de l'homme. Il y a lieu de s'attendre à des niveaux analogues de l'ordre inverse également dans d'autres conditions des corps cosmiques.

10. Les clarkes sommaires de l'écorce terrestre et des corps cosmiques doivent être remplacées par ceux des divers systèmes géochimiques et cosmochimiques d'après les niveaux chimico-énergétiques envisagés séparément.

11. Les niveaux géochimiques et cosmochimiques se superposent à de certains rapports quantitatifs primordiaux des éléments qui sont déterminés par la stabilité de leurs noyaux en rapport avec leur régime d'énergie suivant la courbe d'Aston (et de Meyer).

12. Les lois géochimiques et géoénergétiques des processus naturels formulées dans le présent rapport, résument les acquisitions de la minéralogie, de la géochimie, de la cristallographie, de la cristallochimie, de la pétrographie et des certains courants des sciences chimiques et physiques au cours des dernières décades et répandent de la clarté sur le total de nos connaissances de l'heure actuelle au point de vue de l'indice énergétique simplifié — le rapport de deux valeurs: de la valence et des rayons ioniques (avec la correction pour la polarisation et le type de cristallisation géométrique de l'édifice).

13. L'analyse géochimique et géoénergétique des processus naturels sur la base des propositions mentionnées plus haut esquisse les voies d'une très grande portée théorique et pratique, essayant d'établir, dans les limites du monde que nous étudions, sur la base d'un indice mathématique précis, mais pas encore entièrement déterminé (que je propose de nommer „paragène"), les rapports des éléments dans l'espace et le temps, qualitativement et quantitativement, à l'état libre ou sous la forme des combinaisons.

14. La marche du changement des propriétés, réglant les processus de la différenciation des éléments et de leurs combinaisons; telles que la valence, le rayon ionique, le potentiel ionique, le coefficient de la stabilité etc., et par conséquent la succession même de la cristallisation, l'isolation spatiale et chronologique des éléments à la formation des systèmes aux niveaux déterminés, le caractère énergétique de ces niveaux et leurs clarkes, bref, — tout l'ensemble des processus géochimiques et géoénergétiques sont étroitement liés à la table de Mendeléev qui, avec ses champs des éléments et les directions horizontales, verticales et diagonales de quatre-vingt douze carreaux détermine la marche des processus mondiaux.

И. И. Черняев

ХИМИЗМ ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На настоящем съезде, посвященном столетию со дня рождения Д. И. Менделеева, совершенно уместно рассмотреть вопрос о комплексных соединениях, теория которых связана с главным творением Д. И. Менделеева — Периодическим законом.

Состав комплексного соединения, определяемый координационным числом, не есть простая функция нумера группы периодической системы.

Часто характерные для данного элемента соединения не принадлежат к типу высшего окисла. Элемент, дающий комплексные соединения, образованные высшим окислом, показывает аналогии с элементами групп более высокого нумера. Достаточно напомнить, что, например, комплексы алюминия, находящегося в III группе, имеют точно такой же состав, выражаемый формулой Me_8RX_6, как комплексы родия — элемента VIII группы, или сурьмы, находящейся в пятой. Тип соединений Me_2RX_4 характерен для цинка — элемента II группы, никкеля VIII группы и свинца IV группы.

Координационное число, будучи понятием скорее геометрического порядка, вариирует в очень узких пределах и равно преимущественно 4 или 6. Это число, положенное А. Вернером в основу классификации комплексных соединений, по самой сути своей непериодично. Чтобы найти прямую связь природы комплексных соединений с периодическим законом, нужно классифицировать комплексные соединения по какому-нибудь другому признаку. Таким признаком возможно принять устойчивость комплексных соединений. Кстати сказать, это качество А. Вернер отбросил в силу исторических причин в период построения своей теории. Измерение упругостей диссоциации, дающее меру устойчивости комплексных соединений различных элементов, обнаруживает ясную зависимость прочности комплексных соединений от положения этих элементов в системе. Наиболее прочные комплексные соединения дают элементы, находящиеся в середине периодов. Но из этого факта, полученного в результате классических исследований Бильца и Ефраима, мы можем получить данные для прочности комплексной связи лишь для твердых тел. Однако в твердом теле происходит столь сильное влияние соседних частичек друг на друга, что разница в прочности отдельных внутрисферных связей сглаживается и заметить ее часто не представляется возможным.

В кристалле поваренной соли теряется даже самое понятие о молекуле NaCl, заменяясь понятием об ионной решетке. Весь кристалл поваренной соли ведет себя как одна молекула. Нечто подобное происходит и при кристаллизации комплексных соединений. Отдельные молекулы, вернее их внутренние сферы, сохраняются в составе ионной решетки, но при образовании решетки все-таки индивидуальные свойства комплексной молекулы сглаживаются. Исследование твердых тел путем определения упругостей диссоциации характеризует не отдельную молекулу, а систему их в целом.

В растворах комплексных соединений, благодаря удалению молекул комплексного соединения друг от друга и окружению их молекулами растворителя, мы получаем несколько другую картину. Здесь прочность соединения зависит от устойчивости изучаемой молекулы, находящейся как и в случае твердых кристаллов, под влиянием соседних молекул, отличных по составу. Эта устойчивость определяется не физико-химическими определениями упругостей пара, а путем исследования химических реакций молекулы комплексного соединения в растворе. Вопрос об устойчивости в твердом виде можно считать в общих чертах решенным. В дальнейшем я под словом „устойчивость" буду подразумевать прочность комплекса в растворе, причем всегда буду иметь в виду только устойчивость заместителей, находящихся во внутренней сфере. Она характеризует комплексные соединения тоже чрезвычайно общим образом, хотя с первого взгляда связь ее с периодическим законом не очевидна.

Устойчивость в растворе чрезвычайно сильно зависит от химической природы краевых заместителей и изучение ее позволяет обнаружить качественную разницу в поведении различных компонентов; например, сравнивая продукты термической диссоциации нитритов и хлоридов двувалентной платины, мы не находим особенной разницы в природе этих продуктов. Но если исследовать отношение к аммиаку растворов солей тетранитрита и тетрахлорида платины, то первый гладко переходит в диаминнитрит, в то время как второй при тех же условиях дает пеструю смесь неизмененной соли со всей серией аммиачных соединений, начиная с моноамина и кончая тетрамином. Систематическое исследование устойчивости комплексов в растворе, выполненное мною в течение последних десяти лет, обнаружило следующую закономерность.

Оказалось, что присутствие какого-либо заместителя во внутренней среде меняет характер только одной связи из остальных двух или четырех. Это изменение характера связи всегда происходит в совершенно определенном месте внутренней сферы комплексного соединения, а именно в транс-положении к данному заместителю. Получается впечатление, как будто внутрисферные заместители как-то связаны друг с другом попарно. Пользуясь этим фактом, в будущем мы, возможно, поймем четность координационных чисел, преобладающую в громадном большинстве комплексных соединений.

Пока ни одна теория еще не объяснила четности координационных чисел, принятой А. Вернером без доказательства и положенной в основу его воззрений на комплексы.

Стремление комплексной молекулы принимать симметрическую форму зависит именно от этого эффекта парности заместителей. Более того, так как нельзя резко разграничить комплексные соединения от двойных солей, а эти последние очень тесно связаны с обычными солями, то нельзя указать границу, где эта связанность заместителей должна кончиться.

Самое оригинальное в этой парной связанности заместителей то, что она объединяет группы атомов, находящихся не в цис-, а в транс-положении. Выражается она всегда однозначно в том, что меняется только характер противоположной связи, причем всегда в сторону повышения способности к ионизации. Всякий внутрисферный заместитель стремится удалить из внутренней сферы не своего непосредственного соседа, а заместитель, находящийся напротив. В самое последнее время в пока неопубликованной совместной работе с В. И. Горемыкиным нам удалось показать, что противоположный заместитель отзывается не только на присутствие своего антипода, но также как бы чувствует те изменения, которые тот претерпевает.

Окисляя гидроксиламиновые комплексные соединения платины, мы неожиданно для себя обнаружили, что при этом происходит отход из внутренней сферы противоположных заместителей. Результат этот был подтвержден на совершенно другом объекте, при окислении некоторых комплексных сульфитов платины (см. работу А. С. Рубинштейна и И. И. Черняева в Докладах Академии Наук). Так как в одном случае исследовалось окисление нейтрального заместителя, а в другом кислого, то трудно приписать подобное явление каким-нибудь иным обстоятельствам, тем более, что в работе А. М. Рубинштейна были исследованы разные окислители, и все они дали тот же результат.

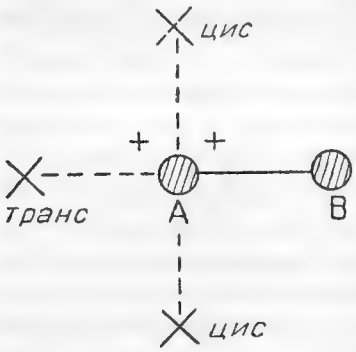
Переход противоположной связи в более ионогенную форму был назван мною „транс-влиянием". Принцип транс-влияния позволяет предсказать не только формулу продукта реакций в растворе, но и его геометрическую конфигурацию, т. е. почти полностью решить проблему химического поведения комплексного соединения при реакциях его в присутствии растворителя. В прошлом мною была выполнена довольно основательная проверка этого принципа на различных объектах, показавшая полную надежность его.

Если при реакции должен был получиться триамин граневой конфигурации — именно такой триамин и получался; если должен был получиться цис-тетрамин — реакция доходила только до этой степени. Можно было предсказать, каким путем получить пентамины, — и пентамины были получены именно этим путем. Исходя из этого принципа, можно было дать объяснение течения многих реакций, найденных ранее другими исследо-

вателями; мы, далее, получили новые случаи изомерии, ряды новых соединений, поэтому я сейчас не буду останавливаться на доказательствах правильности принципа и не буду описывать каким образом применить этот принцип в практике синтезов комплексных соединений.

Остановлю ваше внимание на попытке объяснения того факта, что во внутренней сфере комплексного соединения существует транс-влияние и химическое действие всегда направлено через центральный атом в противоположную часть молекулы.

Представим схематическую картину наипростейшего случая образования комплексной молекулы: пусть сначала образуется обычная полярная связь между двумя атомами A и B. На атоме A находится положительный заряд, на атоме B отрицательный. Атом A — центральный атом, атом B — краевой. Образуется вторая связь, возможное местоположение которой обозначено на чертеже (фиг. 1) пунктиром. Возникновение этой второй связи происходит путем приближения третьего тела C, которое тоже несет отрицательный заряд. Наиболее вероятно, что это третье тело встанет в транс-положение и будет держаться там наиболее прочно. На самом деле это третье тело часто, но не всегда, становится в транс-положение. Что же касается прочности связи, то именно в транс-положении тело C оказывается наиболее лабильно связанным. Казалось бы, что тело C в цис-положении к телу B должно обладать менее прочной связью из-за непосредственного отталкивания от тела B; однако на деле обе цис-связи всегда являются более прочными, чем связь транс.



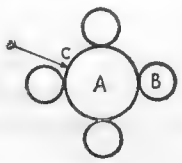
Фиг. 1.

Как общее правило, величина транс-влияния больше у кислых заместителей: нитрогруппа, галогены, родан являются группами, определяющими направление внутрисферных реакций. Наоборот, нейтральные группы: аммиак, вода и амины играют подчиненную роль, направляясь при реакциях в место молекулы, указанное кислыми группами. Поляризация центрального атома могла бы дать частичное объяснение транс-влияния в части, касающейся связанности транс-групп, но она не в состоянии объяснить прочности цис-положения.

Остается, на мой взгляд, единственный путь объяснения принципа транс-влияния — динамические представления. В данный момент, как мне кажется, наиболее вероятная гипотеза, дающая какой-то намек на объяснение транс-влияния, следующая. Можно допустить (за неимением ничего лучшего), что при химических реакциях во внутренней сфере преимущественную роль играет инерция электронов. Можно принять, что при их движениях между атомами A и B, благодаря инерции, получается явление

пролета экектронов через атом А. На противоположной стороне атома А возникает электронное облако (фиг. 2), которое и вызывает лабилизацию транс-заместителя. Кислые заместители имеют больше шансов для переброски своих электронов через атом А, в силу своего заряда, чем нейтральные молекулы. На опыте получается полное подтверждение большей активности кислых групп. Всякое обстоятельство, нарушающее нормальный режим потока электронов валентной связи, вроде возникновения промежуточного соединения при окислении гидроксиламина или сульфитной группы, естественно может вызвать чрезвычайный эффект транс-влияния (см. начало доклада о работах В. И. Горемыкина и А. М. Рубинштейна).

Я думаю, что центральный атом комплексного соединения не есть центр сил притяжения, а есть центр передачи энергии от одного края молекулы к другому.



Фиг. 2.

Эта передача имеет характер механического толчка, всегда направленного через центр молекулы. Можно, незаконно отбросив всякие электрические представления, выразить то же самое чисто механически. Для этого нужно только допустить, что краевые заместители находятся в непосредственном контакте с центральным атомом, не касаясь друг друга (см. фиг. 2).

Представим себе, что в точку А направлен удар какого-нибудь третьего тела С; ясно, что результат этого удара будет зависеть от механических свойств противоположного тела В, если мы тело А будем считать упругим шаром. Если тело В будет неупруго, то энергия удара частично поглотится в теле В и третье тело С может прилипнуть к поверхности тела А. Если тело В упруго, то тело С отскочит от тела А (в том и другом случае связь между телами А и В предполагается очень прочной).

В первом случае мы будем иметь образование химического соединения, во втором нет.

Вместо непосредственного контакта можно представить, что тела А и В связаны чем-то материально существующим. Можно принять, что те черточки или пунктиры, которыми мы соединяем атомы, имеют реальное значение. Мысля их в виде более или менее упругих пружин, получим тот же вывод. Обе эти схемы, электронная и механическая, имеют одно общее допущение, уже формулированное мною, что главную роль в химических процессах внутренней сферы играет передача энергии; причем совершенно безразлично, в каком виде эта энергия передается — в форме, связанной с электронами, или без них.

I. Černiajev

LE CHIMISME DE LA SPHÈRE INTÉRIEURE DES COMBINAISONS COMPLEXES

Il est tout indiqué ici, dans ce congrès consacré au centième anniversaire de la naissance de D. Mendeléev, d'examiner la question des combinaisons complexes, qui se rattache directement à son oeuvre principale — la loi périodique.

La composition de combinaisons complexes, déterminée par l'indice de coordination, n'est pas une simple fonction du numéro d'ordre du groupe du système périodique.

Souvent les combinaisons caractéristiques d'un élément donné n'appartiennent pas au type de l'oxyde supérieur. L'élément qui donne lieu aux combinaisons complexes formées par l'oxyde supérieur, présente des analogies avec les éléments de groupes de numéros d'ordre plus élevés.

Il suffira de rappeler, par exemple, que les complexes de l'aluminium, qui se trouve dans le groupe III, offrent exactement la même composition, exprimée par la formule Me_3RX_6, que les complexes du rhodium, élément du groupe VIII, ou de l'antimoine, élément du groupe V. Le type de combinaison Me_2RX_4 est caractéristique pour le zinc, élément du groupe II, le nickel, élément du groupe VIII, et le plomb, élément du groupe IV.

L'indice de coordination, qui est une notion d'ordre plutôt géométrique, varie dans des limites très étroites, plus souvent étant égal à 4 ou 6. Cet indice, placé par A. Werner à la base de la classification des combinaisons complexes, n'est pas périodique par son essence même. Pour établir une relation directe entre la nature des combinaisons complexes et la loi périodique, il faut classifier ces combinaisons d'après quelque autre caractère. On peut choisir à cette fin la stabilité des combinaisons complexes. Soit dit en passant, cette propriété a été rejetée par A. Werner alors qu'il élaborait sa théorie, ce qui s'explique par des raisons historiques. La détermination de l'élasticité de dissociation, qui donne la mesure de la stabilité des combinaisons complexes des différents éléments, révèle une dépendance nette entre la stabilité des combinaisons complexes et la position de ces éléments dans le système. Les combinaisons complexes les plus stables sont formées par les éléments situés dans le milieu des périodes. Ce fait, établi par les recherches classiques de Bilz et d'Ephraim, nous permet de tirer des indications sur la stabilité des

liaisons complexes seulement pour les corps solides. Or, dans un corps solide, les particules voisines exercent une influence si forte les unes sur les autres, que la différence de stabilité des liaisons intrasphériques s'en trouve atténuée et il est souvent impossible de la déceler.

Dans le cristal de sel de cuisine, la notion même de la molécule NaCl se perd, cédant la place à la notion de réseau ionique. Le cristal de chlorure de sodium se comporte comme une molécule unique. Un fait semblable se produit également lors de la cristallisation des combinaisons complexes. Des molécules isolées, ou plus exactement leurs sphères internes, subsistent dans la constitution du réseau, mais les propriétés individuelles de la molécule complexe sont tout de même atténuées lors de la formation de ce réseau. L'étude des corps solides par la détermination des pressions de dissociation permet de caractériser non pas la molécule séparée, mais le système moléculaire dans son ensemble.

Les solutions de combinaisons complexes offrent un tableau quelque peu différent, grâce à l'éloignement des molécules de la combinaison complexe les unes des autres et parce que les molécules du dissolvant les entourent. La stabilité de la combinaison dépend ici de la stabilité de la molécule étudiée, qui est sous l'influence des molécules voisines de composition différente — tout comme nous l'observons dans les cristaux solides. Cette stabilité s'obtient non pas par des déterminations physico-chimiques des pressions de vapeur, mais par l'étude des réactions chimiques de la molécule de la combinaison complexe dans la solution. La question de la stabilité à l'état solide peut être considérée comme résolue dans ses grandes lignes. Dans la suite de mon exposé je désignerai par le terme „stabilité" celle du complexe dissout ayant toujours en vue uniquement la stabilité des substituants se trouvant dans la sphère intérieure. Elle aussi caractérise les combinaisons complexes d'une manière extrêmement générale, bien qu'à première vue sa liaison avec la loi périodique ne soit pas évidente.

La stabilité dans la solution dépend au plus haut point de la nature des substituants marginaux, et son étude permet de déceler la différence qualitative dans la manière de se comporter des divers composants. Ainsi, par exemple, si nous comparons les produits de dissociation thermique des nitrites et des chlorures de platine bivalent, nous ne constatons pas de différence essentielle dans la nature de ces produits. Mais si nous étudions le comportement envers l'ammoniaque des solutions de tétranitrite et de tétrachlorure de platine, nous voyons que le premier passe seulement au diaminonitrite, alors que le second donne dans les mêmes conditions un mélange hétérogène de sel non modifié et de toute la série des combinaisons ammoniacales, depuis la monoamine jusqu'à la tétramine. L'étude systématique de la stabilité des complexes en solution que j'ai effectuée dans ces dix dernières années, m'a permis d'établir les relations suivantes.

La présence d'un substituant quelconque dans le milieu interne change le caractère d'une seule liaison, les deux ou quatre autres restant non modi-

fiées. Cette modification du caractère de la liaison a lieu toujours à une place tout à fait déterminée de la sphère interne de la combinaison complexe, soit précisément en trans-position par rapport au substituant considéré. On a l'impression que les substituants intrasphériques sont coordonnés deux par deux. En utilisant ce fait, on peut espérer comprendre la prédominance des indices de coordination paires, qui prédominent dans la grande majorité des combinaisons complexes. Jusqu'ici aucune théorie n'a pu expliquer ce fait, que Werner a pris comme base de sa conception des complexes sans qu'il ait été prouvé.

La tendance de la molécule complexe à prendre une forme symétrique dépend justement de cette prédominance des indices de coordination paires. Mieux encore: étant donné l'impossibilité d'une démarcation nette entre les combinaisons complexes et les sels doubles et le lien très étroit qui unit ces dernières aux sels ordinaires, il n'est pas possible d'indiquer la limite où cette dépendance doit cesser.

Le plus original dans cette coordination par paires des substituants, c'est qu'elle assemble les groupes des atomes, qui se trouvent dans la position trans, et non pas cis. Elle se manifeste toujours d'une manière précise en modifiant seulement le caractère de la liaison opposée — et ceci toujours dans le sens d'une augmentation de l'aptitude à la ionisation. Chaque substituant intrasphérique tend à éliminer de la sphère intérieure non pas son voisin immédiat, mais le substituant opposé. Tout récemment, dans un travail encore non publié exécuté en collaboration avec V. Goremykin, nous avons réussi à montrer que le substituant opposé ne se borne pas simplement à réagir envers la présence de son vis-à-vis, mais paraît percevoir pour ainsi dire les modifications subies par ce dernier. En oxydant les combinaisons complexes hydroxylaminées de platine nous avons constaté avec surprise la retraite des substituants opposés de la sphère intérieure.

Ce résultat a été confirmé sur un tout autre objet, lors de l'oxydation de certains sulfites complexes du platine (v. le mémoire de A. Rubinstein et I. Černiajev dans les Comptes Rendus de l'Acad. d. Sciences de l'URSS). Comme, dans un cas, il y avait oxydation d'un substituant neutre et dans l'autre — d'un substituant acide, il est difficile d'attribuer pareil phénomène à quelque autre circonstance, d'autant plus que dans son travail A. Rubinstein a étudié l'action des différents oxydants, qui tous ont donné les mêmes résultats.

J'ai nommé „trans-influence" le passage de la liaison opposée à une forme plus ionogène. Le principe de trans-influence permet de prédire non seulement la formule du produit de la réaction dans la solution, mais aussi sa configuration géométrique, c'est-à-dire de résoudre presque entièrement le problème du comportement chimique d'une combinaison complexe dans les réactions s'accomplissant en présence d'un dissolvant. J'ai vérifié ce principe d'une manière assez approfondie sur différents exemples, qui m'ont pleinement confirmé sa certitude.

Si la réaction devait donner de la triamine à configuration marginale, — on obtenait précisément cette triamine là; si l'on devait obtenir de la cis-té-

tramine, la réaction n'allait pas au-delà de ce terme. On pouvait prédire comment devaient s'obtenir les pentamines, et celles-ci ont été obtenues justement de cette manière. Partant de ce principe, on a pu expliquer la marche de beaucoup de réactions trouvées par d'autres investigateurs, on a découvert des cas nouvaux d'isomérie, des rangées de combinaisons nouvelles. C'est pourquoi je ne m'arrêterai pas ici à la démonstration de ce principe et je ne décrirai pas son mode d'application dans la pratique des synthèses de combinaisons complexes.

Je dirigerai votre attention sur une tentative d'explication du fait que dans la sphère intérieure de la combinaison complexe il y a trans-influence et que l'action chimique est dirigée par la voie de l'atome central vers le côté opposé de la molécule.

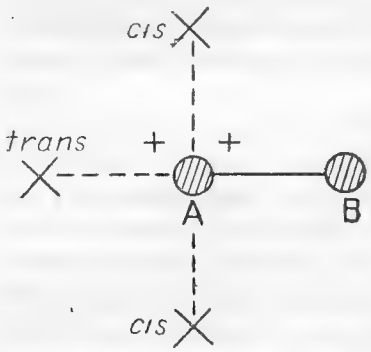


Fig. 1.

Représentons-nous schématiquement le cas le plus simple de formation de la molécule complexe: admettons d'abord qu'il s'établit une liaison polaire ordinaire entre deux atomes A et B, l'atome A étant chargé positivement, l'atome B — négativement. Le premier est l'atome central, le second l'atome marginal. Une deuxième liaison s'établit alors, dont la position possible est indiquée sur le graphique (fig. 1) par le pointillé. La formation de cette seconde liaison s'opère sous l'influenee de l'approche d'un troisième corps C, doué également d'une charge négative. Le plus probable est que ce dernier se placera en trans, la position la plus stable. En réalité cela a lieu souvent, mais pas toujours. Quant à la solidité de la liaison, c'est justement lorsque le corps C se trouve en trans-position que sa liaison est la plus labile. On pourrait penser que le corps C en cis-position par rapport au corps B, devrait avoir une liaison moins solide par suite de la répulsion directe qu'il subit de la part de B. Mais en réalité les deux liaisons cis sont toujours plus stables que la liaison trans.

En règle générale, la trans-influence est plus grande chez les substituants acides: le nitro-groupe, les halogènes, sont les groupes qui déterminent le sens des réactions de la sphère intérieure. Au contraire, les groupes neutres: ammoniaque, eau et amines jouent un rôle subordonné et se dirigent vers le point de la molécule indiqué par les groupes acides. La polarisation de l'atome central pourrait partiellement expliquer la trans-influence en ce qui concerne la coordination des groupes trans, mais elle est incapable de rendre compte de la stabilité de la position cis.

A mon avis, il ne reste qu'un seul mode d'explication possible du principe de trans-influence — la conception dynamique. Au moment actuel l'hypothèse la plus vraisemblable et qui me semble ébaucher une explication de la trans-influence, est la suivante.

On peut supposer (à défaut de mieux) que dans les réactions chimiques de la sphère intérieure l'inertie des électrons joue un rôlé prépondérant. On peut admettre que dans leur mouvement entre les atomes A et B les électrons, grâce à leur inertie, sont projetés à travers l'atome A. Sur le côté opposé de l'atome A il se forme un nuage d'électrons, et c'est lui qui provoque la labilisation du trans-substituant. Les substituants acides ont des chances plus grandes de faire passer leurs électrons à travers l'atome A, grâce à leur charge, que les molécules neutres. L'expérience confirme pleinement l'activité plus grande des groupes acides. Toute circonstance qui dérange le régime normal du courant d'électrons de la liaison de valence, telle que la formation de combinaison intermédiaire lors de l'oxydation de l'hydroxylamine ou du groupe sulfureaux, peut donner lieu, naturellement, à un effet extrême de trans-influence (v. les travaux de V. Goremykin et A. Rubinstein). Je pense que l'atome central d'une combinaison complexe ne constitue pas un centre de forces d'attraction, mais un centre de transmission d'énergie d'un bord de la molécule à l'autre. Cette transmission a le caractère d'une impulsion mécanique toujours dirigée à travers le centre de la molécule. Rejetant arbitrairement toute conception électrique, on peut donner à ce fait une interprétation purement mécanique. Il suffit pour cela d'admettre que les substituants marginaux se trouvent en contact direct avec l'atome central sans se toucher entre eux (fig. 2).

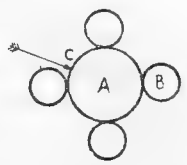


Fig. 2.

Figurons-nous le choc d'un troisième corps C quelconque dirigé vers le point A. Les résultats de ce choc dépendront évidemment des propriétés mécaniques du corps opposé B, à supposer que le corps A soit une sphère élastique. Si le corps B n'est pas élastique, l'énergie du choc sera partiellement absorbée par lui et le troisième corps C pourra adhérer à la surface du corps A. Si le corps B est élastique, le corps C rebondira après sa rencontre avec A (dans l'un et l'autre cas la liaison entre les corps A et B est supposée très stable). Dans le premier cas nous aurons la formation d'une combinaison chimique, dans le second cas — non.

Au lieu d'un contact direct on peut se représenter les corps A et B liés par quelque chose de matériel. On peut admettre que les petits traits ou les pointillés par lesquels nous réunissons les atomes ont une valeur réelle. En les concernant sous forme de ressorts plus ou moins élastiques, nous arriverons au même résultat que ci-dessus. Les deux schémas — électronique et mécanique — s'appuyent sur une hypothèse commune, déjà formulée plus haut — c'est que le rôle principal dans les phénomènes chimiques de la sphère intérieure appartient à la transmission d'énergie, accompagnée ou non du transport des électrons.

Проф. А. А. Гринберг

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Хотя Д. И. Менделеев и не занимался экспериментально комплексными соединениями, все же он придавал их изучению очень большое значение. Так, например, в третьем издании „Основ химии" он писал, что: „Учение об атомности элементов резко отделяет атомные соединения от молекулярных. К первым относятся солеобразные соединения, ко вторым все соединения с кристаллизационной водою, двойные соли и т. д., и в смысле учения об атомности элементов последними и их изучением вполне пренебрегают, а между тем, над примером платины, железа, кремнезема и целого ряда других тел очевидно, что некоторые из этих сложных, считаемых за особый класс, молекулярных соединений характеризуются несравненно большей прочностью и гораздо большей поучительностью в превращениях и реакциях, чем тот класс, так называемых атомных или подходящих под учение об атомности, соединений, которые только и рассматриваются при взгляде на химию со стороны учения об атомности элементов. Это, по моему мнению, недостаток очень важный, и я думаю, что не обращать внимания на тот класс соединений, который зовется молекулярными соединениями, значит отказаться от понимания коренных свойств атомов, образующих подобные соединения, ради некоторой предвзятой идеи, пожертвовать не только полнотой в изучении, но и многими обобщениями, позволяющими обладать предметом и предсказывать явления, неуловимые без их допущения. Все, что мы знаем о молекулярных соединениях, заставляет нас думать, что границы, искусственно полагаемые между молекулярными и атомными соединениями, положительно вредят правильному ходу науки, чему подтверждение мы видим и в тех соединениях платины, которые описываются вслед за сим".[1]

Эти слова могут рассматриваться как эпиграф к моему докладу.

Этот глубокий интерес Д. И. к данной области и был движущей причиной насаждения на почве СССР большой школы химиков, разрабатывающих вопросы, связанные со строением и свойствами молекулярных соединений. Так, здесь должны быть упомянуты Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев с созданной им школою, отчасти также Ф. М. Флавицкий и др.

[1] Д. И. Менделеев. Основы химии, изд. 3, стр. 1381 (1877).

Исследование комплексных соединений до последнего времени носило, главным образом, препаративно-синтетический характер. В своем развитии эта область химии первоначально шла по стопам органической химии. С физико-химической стороны комплексы изучались относительно мало. Из более ранних работ этого типа необходимо упомянуть о работах Вернера и Миолати по изучению электропроводности комплексных соединений, как метода для доказательства их строения, и затем о работах Эфраима и особенно В. Бильца, посвященных изучению термической устойчивости комплексов и установлению соответствующих закономерностей.

Работы школы Бильца в основном посвящены изучению упругости пара комплексов и определению на основе полученных экспериментальных данных соответствующих теплот образования. Эти работы дали руководящие точки зрения на устойчивость комплексных ядер и зависимость этой устойчивости от природы центрального иона и природы аниона.

В дальнейшем надо упомянуть работы, имеющие целью объяснить самое явление комплексообразования и важнейшие численные закономерности состава комплексов, в частности координационные числа с точки зрения учения о строении атома. Сюда относятся работы Косселя, Магнуса, фан Аркеля, отчасти Фаянса и, наконец, в последнее время Паулинга.

С целью проверки пространственных представлений Вернера были произведены рентгенографические работы Шеррера, Штолля, Диккинсона, Кокса и некоторых других.

Кроме того, несомненно должны быть отмечены работы по изучению кислотных и основных свойства кво- и гидроксоионов, произведенные Бьеррумом и Брёнстедом.

На ряду с упомянутыми исследованиями целый ряд работ по физико-химическому изучению комплексов был произведен в Платиновом институте Академии Наук СССР.

В Платиновом институте велись и ведутся следующие группы работ по физико-химическому изучению комплексов:

I. Работы по физико-химическому обоснованию положений координационной теории Вернера и координационных формул.

II. Работы по изучению природы координативной связи.

III. „ „ кислотных и основных свойств комплексов.

IV. „ „ процессов окисления и восстановления комплексов в зависимости от разных факторов.

V. Работы по изучению термической устойчивости и по тензиметрии комплексных соединений.

I (и отчасти IV). Работы Косселя и Магнуса, трактовавшие комплексное ядро как электростатическую систему из центрального иона, притягивающего к себе взаимно-отталкивающиеся противоположно-заряженные ионы

или дипольные молекулы, привели к теоретическому выводу координационных чисел Вернера. В результате этих работ стали понятными закономерности состава комплексных соединений. Сопоставление энергетических и геометрических факторов объясняет как факт наибольшей распространенности координационных чисел 6 и 4, так и наличие некоторых определенных других чисел, а также зависимость координационного числа от заряда центрального иона и от природы (размера, поляризуемости) координированных групп. Эти весьма важные результаты были получены с помощью очень элементарных исходных предпосылок и в предположении чисто-гетерополярного типа взаимодействия. Те же электростатические расчеты позволяют сравнивать в смысле энергетической предпочтительности различные модели пространственного строения. Для соединений с координационным числом 6 они определенно говорят в пользу модели октаэдра, для соединений же с координационным числом 4 говорят в пользу тетраэдрического расположения.

Между тем, тетраэдрическое расположение несовместимо с принятой Вернером геометрической изомерией соединений Pta_2X_2. Возник вопрос об обоснованности характера этой изомерии, тесно связанный с общим вопросом о стереохимии соединений с координационным числом 4. Рейлен опровергал геометрический характер этой изомерии и полагал, что здесь имеет место полимерия.[1] Произведенные нами, а затем независимо от нас также Ганчем, криоскопические и эбуллиоскопические измерения соединений типа Pta_2X_2 позволили дать экспериментальное физико-химическое доказательство правильности воззрений Вернера, а вместе с тем установили теоретически очень важный факт, что пространственная конфигурация соединений с координационным числом 4 может быть отлична от тетраэдрической.[2]

Плоскостная конфигурация соединений с координационным числом 4 была подтверждена также рентгенографическими работами Диккинсона[3] (над $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[PdCl_4]$) и Кокса[4] (над $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$).

Дальнейшие опыты показали, что геометрическая изомерия, а следовательно и плоскостная конфигурация, характеризует также соединения двухвалентного палладия,[5] а изучение продуктов взаимодействия изомерных соединений $Pt(NH_3)_2X_2$ с гликоколем и щавелевой кислотою позволило дать убедительное доказательство правильности предложенного Вернером распределения теоретически-возможных формул между обоими изомерами.[6]

[1] H. Reihlen und Nestle. Lieb. Ann. **447**, 211 (1926).

[2] A. Grünberg. Zeit. anorg. Chem., **157**, 299 (1926); **164**, 207 (1927); Изв. Плат. инст., вып. 6, стр. 122 (1928); A. Hantzsch. B. **59**, 2761 (1926).

[3] R. G. Dickinson. Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2404 (1922).

[4] Cox. Trans. Chem. Soc. London, 1932, 1912.

[5] А. А. Гринберг и В. М. Шульман. Докл. Акад. Наук СССР, № 5 (1933).

[6] A. Grünberg. Helv. Chim. Acta **14**, 455 (1931).

Обосновав формулы строения геометрических изомеров состава Pta_2X_2, мы обратились к доказательствам строения координационных полимеров и, в частности, солей типа Магнуса.

До наших работ единственным доказательством в пользу вернеровских формул строения координационных полимеров были реакции обменного разложения. Так, доказательство того, что зеленая соль Магнуса, имеющая эмпирический состав $Pt(NH_3)_2Cl_2$, имеет строение $[Pt(NH_3)_4]\,[PtCl_4]$, состояло, во-первых, в том, что эта соль может быть получена путем обменного разложения $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ с $K_2[PtCl_4]$, а во-вторых, в том, что эта соль при действии азотносеребряной соли претерпевает превращение по уравнению:

$$[Pt(NH_3)_4]\,[PtCl_4] + 2AgNO_3 = Ag_2[PtCl_4] + [Pt(NH_3)_4](NO_3)_2.$$

Своеобразные свойства солей типа Магнуса, а именно аномальные окраски и крайне малая растворимость в индивидуальных растворителях[1] все же оставляли почву для сомнений в справедливости этих формул. Определение молекулярных весов соединений этого типа, так же как и в случае изомерных платодиамминов, до самого последнего времени произведено не было, вследствие трудности подыскания соответствующих растворителей. Мы определили молекулярные веса двух солей типа Магнуса, а именно $[PtPy_4][Pt(SCN)_4]$ и $[PtPy_4][PdCl_4]$ в феноле и нашли, что эти веса соответствуют требованиям теории Вернера с некоторым превышением, указывающим на склонность к ассоциации (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Формула	Молекулярный вес выч.	Молекулярный вес найд.
$[PtPy_4]\,[Pt(SCN)_4]$	938.4	1303; 1311
$[PtPy_4]\,[PdCl_4]$	759.7	1035; 981

Помимо этих криоскопических данных, нами разработан также совершенно новый метод определения строения координационных полимеров.

Метод этот основан на открытой нами реакции окисления соединений двухвалентной платины перманганатом калия по схеме:

$$R-Pt^{II} + H_2O + O = R-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle OH}{Pt^{IV}}},$$

где R — совокупность радикалов, координированных около иона двухвалентной платины.

Эта реакция окисления, оказавшаяся применимой не только к двухвалентной платине, но также и к соединениям трехвалентного иридия, послу-

[1] Нами был обнаружен весьма интересный эффект растворимости некоторых солей типа Магнуса в смешанных растворителях (см. А. А. Гринберг и В. М. Шульман, Изв. Платин. ин-та, вып. 11), стр. 111 (1933).

жила отправной точкою для разработки целого ряда быстрых и точных объемных методов определения платины и иридия в присутствии ряда других благородных и неблагородных металлов.[1]

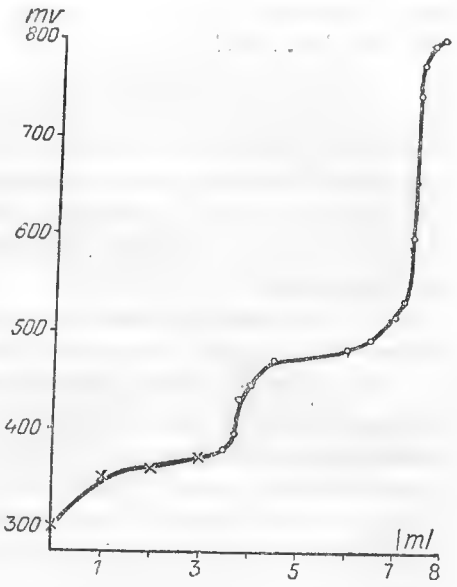
Эти методы визуального и потенциометрического титрования позволяют разрешить целый ряд труднейших задач аналитической химии платиновых металлов, например определение иридия в присутствии родия или платины. Вместе с тем, они дают возможность определять одновременно присутствующие в растворе разные степени окисления одного и того же металла, например: Pt^{II} в присутствии Pt^{IV}, Pt^{IV} в присутствии Pt^{II}, Ir^{III} в присутствии Ir и наоборот.

Более того, оказалось, что различные комплексные ионы двухвалентной платины окисляются с неодинаковой легкостью в зависимости от природы координированных групп. Так, ион $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ окисляется легче, чем $[PtBr_4]^{II}$; $[PtBr_4]^{II}$ легче, чем $[Pt(CN)_4]^{II}$ и т. п.

Это собственно значит, что окислительные потенциалы систем

$$[Pt^{II}4A] \rightleftarrows \begin{bmatrix} OH \\ | \\ Pt^{IV}4A \\ | \\ OH \end{bmatrix}$$

в сильной степени зависят от природы координированных радикалов A. На этом и можно основать новый метод определения строения координационных полимеров. Если, например, потенциометрически титровать $[Pt(NH_3)_4][Pt(CN)_4]$ $KMnO_4$ или $KBrO_3$, то на кривой титрования обнаруживаются два скачка, из которых один отвечает 50% содержания в соединении платины или окончанию титрования иона $[Pt(NH_3)_4]^{++}$, а второй — окончанию титрования иона $[Pt(CN)_4]^{=}$ (см. фиг. 1). При соответствующих условиях (при нагревании) подобная же картина наблюдается и для соединения $[Pt(NH_3)_4][PtBr_4]$. Любопытно, что на холоду двух скачков не наблюдается. Причина этого своеобразного явления может быть связана, с одной стороны, с неодинаковой зависимостью окислительных потенциалов соответствующих систем от температуры, а с другой стороны —



Фиг. 1. Потенциометрическая кривая титрования соли $[Pt(NH_3)_4]$ $[Pt(CN)_4]$ (димер).

[1] А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Платин. ин-та, вып. 11, стр. 78 (1933); Доклады Академии Наук СССР № 6 (1933). Изв. Платин. ин-та, вып. 12, стр. 133 (1935).

с температурным коэффициентом скорости реакции. Этот эффект резкой зависимости характера кривой потенциометрического титрования от температуры был впервые обнаружен мною совместно с Б. В. Птицыным на комбинации $K_2[PtCl_4]$ — $K_3[IrCl_6]$: на холоду получается общий скачек для суммы обоих металлов, при нагревании платина титруется отдельно.

Результаты потенциометрического титрования с полной ясностью подчеркивают двуядерную природу солей типа Магнуса, тем более, что на кривой потенциометрического титрования соответствующих мономеров имеется только один скачек, отвечающий всей заключающейся в соединении платине (см. фиг. 2).

Принципиальная применимость метода потенциометрического титрования, разумеется, не ограничивается только случаем двухвалентной платины. Дальнейшее развитие этого метода, связанное с систематическим изучением окислительных потенциалов различных систем и их зависимости от температуры и p_H, открывает новые перспективы как в области определения строения координационных полимеров, так и в области химического анализа.

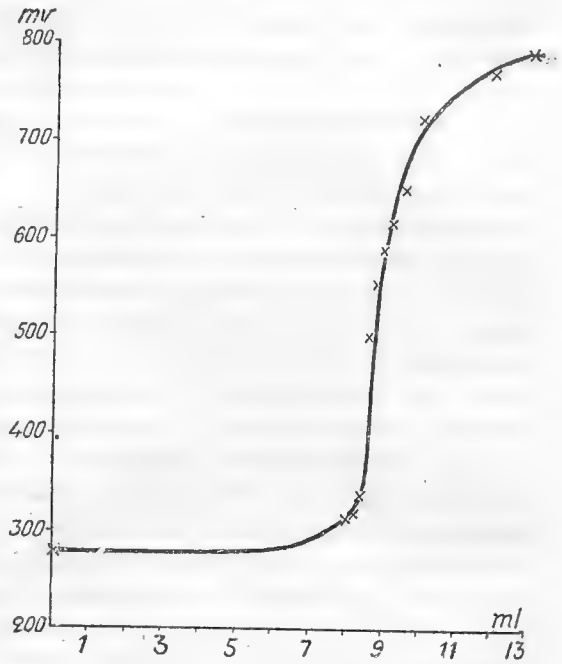
II. Современное положение вопроса о природе координативной связи может быть вкратце охарактеризовано так:

Комплексная или координативная связь не есть особый вид химической связи. Отсутствие или слабость распада комплексного ядра на компоненты может быть обусловлено различными причинами. Есть комплексы, в которых составные части связаны друг с другом в основном электростатическими силами (ионная связь, ионно-дипольная связь), и есть комплексы, в которых связь компонентов по характеру близка к гомеополярной. Наиболее часто встречающийся случай — это промежуточные формы связи. Критерием типа связи в составе комплексной молекулы или комплексного иона может быть или возможность вычисления какого-нибудь свойства (например, теплоты образования) из соответствующих экспериментальных данных на основании определенных представлений о силах взаимодействия, или же сравнение какого-нибудь измеримого свойства центрального иона в свободном состоянии с тем же свойством в составе комплекса. По характеру изменения выбранного свойства можно до известной степени судить об изменении самого центрального иона. Это путь, предуказанный работами Фаянса. Так как рефракция свободных ионов платиновых металлов нам пока неизвестна, то при попытке разъяснения вопроса о характере связи в недрах платиновых и палладиевых комплексов мы обратились к изучению магнитной восприимчивости. Сравнение полученных нами данных по восприимчивости платины в целом ряде комплексов с теоретически вычисленными Паулингом[1] магнитными моментами свободных ионов Pt^{++} и Pt^{++++} позволяет определенно констатировать, что связь Pt^{II} и Pt^{IV}

[1] L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 1367 (1931).

с аммиаком, хлором, NO_2 и т. п. по характеру близка к гомеополярной.[1] Свободных ионов Pt^{++} или Pt^{++++} в этих комплексах нет, они во всяком случае очень сильно поляризованы. Что касается Pd^{++}, то он в составе комплексов, хотя тоже очень сильно поляризован, все же меньше уклоняется от состояния иона (в $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ даже отмечается слабый парамагнетизм). Аналогичные результаты были наблюдаемы Бильцем[2] на гексамминах трехвалентного кобальта, и такие же соотношения имеют место для соединений двухвалентного железа.[3]

Повидимому, действительно, магнитные данные в ряде случаев позволяют качественно решать вопрос о характере координативной связи. Что касается метода вычисления теплоты образования, то он был с успехом применяем некоторыми авторами (например, И. А. Казарновским) к комплексам, в которых есть основания принимать гетерополярную связь.[4]



Фиг. 2. Потенциометрическая кривая титрования соли $[Pt(NH_3)_4][Pt(CN)_4]$ (мономер).

III. В 1906 г. П. Пфейффер впервые обнаружил на примере соединений трехвалентного хрома наличие основных свойств у гидроксосолей и наличие кислотных свойств у соответствующих аквосолей.[5] В дальнейшем, Вернер и Пфейффер продолжили эти исследования, приведшие их к созданию новой теории кислот и оснований.[6]

Физическое объяснение фактов, найденных Пфейффером и Вернером, было дано в 1916 г. Косселем, впервые высказавшим основные положе-

[1] А. А. Гринберг. Изв. Платин. ин-та, вып. 10, стр. 47 (1932).

[2] W. Biltz. Zeit. anorg. Chem. **164**, 245 (1927); см. также F. Rosenbohm. Zeit. phys. Chem. **93**, 693 (1919).

[3] Van Arkel u. de Boer. Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig, 1931, стр. 173.

[4] И. А. Казарновский. Сообщ. о научно-технич. раб. в республ., вып. XXX (Труды IV физ.-хим. конференции), стр. 113 (1931).

[5] P. Pfeiffer. B. **39**, 1864 (1906).

[6] Werner-Pfeiffer. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, Braunschweig, 1923.

ния электростатической теории кислот и оснований.[1] Коссель указал на то, что молекула воды, помещенная в поле положительного иона, должна испытывать усиление степени диссоциации и притом тем бóльшее, чем выше заряд центрального иона.

Эти соображения были затем в ряде работ развиты Бьеррумом[2] и особенно Брёнстедом,[3] которые опытным путем измеряли концентрацию водородных ионов в растворах аквосолей различных металлов. Бьеррум и Брёнстед показали, что на ряду с зарядом центрального иона, определяющим фактором степени кислотности аквосолей является также заряд аквокатиона. Работы Бьеррума и Брёнстеда в сильной мере способствовали развитию электростатической теории кислот и оснований, однако представления этой теории были основаны на экспериментальном материале, полученном при изучении аквосолей.

Значение работ, сделанных в нашем Институте, сводится к тому, что нам удалось доказать, что электростатическая теория кислот и оснований в такой же мере применима к комплексам, во внутренней сфере которых содержится не вода, но другие протонсодержащие молекулы (аммиак, метиламин, этиламин, диметилглиоксим, гидроксиламин и т. п.)

Если по Косселю и Брёнстеду, соединения, заключающие во внутренней сфере молекулы H_2O, являются, вообще говоря, кислотами, а соединения, заключающие группы OH^1, вообще говоря, основаниями, то работами нашего Института показано, что соединения, заключающие во внутренней сфере молекулы типа RH, являются кислотами, соединения, заключающие группы типа R ($R = NH_2$, CH_3NH, C_2H_5NH, OH и т. д.), являются основаниями, а соединения, одновременно заключающие и RH и R, — являются амфолитами (например, $[Pt(NH_3)_5OH]X_3$).[4] Кислотные свойства аммиакатов были обнаружены нами на примере соединений четырехвалентной платины, а также (в более слабой степени) на соединениях трехвалентного родия. Кислотные свойства амминатов — на примере соединений Pt^{IV}. Процессы, обусловливающие наличие кислотных свойств у комплексных ионов, заключающих протонсодержащие молекулы, могут быть выражены схематическим уравнением $MeRH \rightleftarrows MeR + H^+$.

Для частных случаев аквосоли кобальта и гексаммина платины имеем уравнения:

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{+++} \rightleftarrows [Co(NH_3)_5OH]^{++} + H^+;$$

$$[Pt(NH_3)_6]^{++++} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{+++} + H^+.$$

[1] W. Kossel, Ann. d. Phys. (4), 49 (1916).

[2] Bjerrum. Ergebn. d. exakt. Naturwiss., Berlin (1927).

[3] Brönsted u. Volquartz. Zeit. phys. Chem. **134**, 97 (1928) и там же указания на другие работы Брёнстеда.

[4] A. Grünberg u. G. Faermann. Zeit. anorg. allg. Ch. **193**, 193 (1930). А. А. Гринберг, Журн. физ. хим. **4**, 204 (1933).

Точно также соединения платины послужили нам объектом для физико-химической характеристики соответствующих оснований, т. е. „амидов" (соединений, заключающих во внутренней сфере комплекса группу NH_2) и „имидов", т. е. соединений, заключающих во внутренней сфере остатки метиламина, этиламина и т. п.

Первоначально кислотные свойства амминатов были охарактеризованы путем измерения концентрации водородных ионов. Затем удалось показать, что аммиакаты платины можно титровать основаниями при условии применения соответствующих индикаторов.

Закономерности, определяющие наличие и интенсивность кислотных и основных свойств у комплексных соединений, таковы: если обозначить кислотность комплексного иона, заключающего молекулу RH, через A, то

$$A = f(e, E, \alpha),$$

где e — заряд центрального иона, E — заряд комплексного иона, α — степень диссоциации молекулы RH, взятой в свободном состоянии. Точный вид функции пока неизвестен, но можно утверждать, что A растет с увеличением e, E и α, хотя прямой пропорциональности и нет.[1] При одной и той же координированной молекуле RH кислотность будет тем больше, чем больше e и E. Поэтому с одной стороны ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ($e=3$) будет более сильной кислотою, чем, например, ион $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ или ион $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ($e=2$), а с другой стороны тот же ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ($E=3$) будет более сильной кислотою, чем ион $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ ($E=1$). Как можно видеть на приводимой таблице, те же закономерности наблюдаются на аммиакатах (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Кислые свойства аквосолей и аммиакатов

Комплексный ион	$K_{дисс}$
$[Co(NH_3)_5H_2O]^{+++}$.	$7 \cdot 10^{-7}$
$[Rh(NH_3)_5H_2O]^{+++}$.	$5.3 \cdot 10^{-7}$
$[Rh(NH_3)_6]^{+++}$ . . .	$7 \cdot 10^{-12}$
$[Pt(NH_3)_6]^{++++}$ . .	$1.7 \cdot 10^{-9}$
$[Pt(NH_3)_5H_2O]^{++++}$.	10^{-4}
$[Pt(NH_3)_5Cl]^{+++}$ . .	$1.1 \cdot 10^{-9}$
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{++}$ . .	$1.6 \cdot 10^{-10}$
H_3BO_3	$6.0 \cdot 10^{-10}$

При одних и тех же e и E кислотность комплексного иона определяется величиной α. При одном и том же расстоянии от центрального иона до делающегося подвижным протона аквосоль, например, всегда будет более сильной кислотою, чем аммиакат. На примере соединений Rh^{III} нам даже удалось установить количественное соотношение между константами диссоциации сходственно построенных аммиакатов и аквосолей. Это соотношение таково:

$$\frac{K_{aquo}}{K_{am}} = 10^5.$$

Это отношение оказалось вполне приложимым и к соединениям Pt^{IV}, так что можно, например, по p_H аквосоли вычислять p_H аммиаката и на-

[1] Дальнейшее развитие относящихся сюда воззрений см. A. Grünberg und D. Rjabčikov, Acta Physico-Chimica 3, № 5, стр. 555 (1935).

оборот. Само собой разумеется, что $\Delta a = F(e, E)$, а $E = \varphi(e, a)$. Это, например, значит, что степень диссоциации H_2O, NH_3 и т. п. растет с силою поля центрального иона, а заряд комплексного иона E в свою очередь является функцией e и a.

Зависимость заряда комплексного иона от величин e и a очень ясно видна на примере аммиакатов и еще нагляднее на примере соединений Pt^{II} с гликоколем.

Если a практически равна нулю, то $E = e$; так, если присоединить к иону Pt^{II} четыре молекулы NH_3, степень диссоциации которых все же очень мала в поле двухвалентного иона, то возникает двухвалентный положительный ион $[Pt(NH_3)_4]^{++}$. Если же перейти к случаю Pt^{IV}, где степень диссоциации NH_3 уже становится практически измеримой (порядка борной кислоты), то здесь присоединение 6 молекул NH_3 к иону Pt^{++++} дает наряду с нормальными ионами $[Pt(NH_3)_6]^{++++}$ также ионы заряда $E = e - 1$, а именно $[Pt(NH_3)_5NH_2]^{+++}$. Если взять вместо очень слабо диссоциированного NH_3 гликоколь, то зависимость заряда комплексного иона от a и всех факторов, влияющих на a (температура, p_H среды), становится еще гораздо нагляднее.

Так, несколько лет тому назад мне удалось получить соединение

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right] Cl_2.^1$$

В таком виде оно может быть осаждено из сильно-кислого раствора. Целым рядом способов может быть показано, что оно содержит двухвалентный положительный ион

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right]^{++}$$

При растворении этой соли в воде, комплексный ион подвергается вторичной диссоциации согласно уравнениям:

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right]^{++} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]^{+} + H^+$$

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]^{+} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[\begin{matrix} OOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]^{0} + H^+$$

[1] A. Grünberg, Helv. Chim. Acta, **14**, 455 (1931); Изв. Плат. ин-та, вып. 9 (1931).

Повышение p_H среды путем прибавления щелочи смещает изображенные равновесия и влечет за собою выделение из раствора своеобразного соединения:

$$\left[\begin{matrix} OOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]^0,$$

которое почти не проводит тока и с легкостью растворяется в кислотах.

На этом примере мы отчетливо видим зависимость заряда комплексного иона от степени диссоциации координированной группы и от тех факторов (в данном частном случае p_H), которые влияют на величину этой последней. В самое последнее время в совместной работе с Л. М. Волштейном было синтезировано соединение:

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_2CH_2COOH \\ & Pt \\ HOOCCH_2NH_2 & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right] Cl_2$$ [1]

При растворении этого соединения в воде за счет ступенчатой диссоциации на ряду с „нормальным" тетрамминовым ионом $[Pt(GlH)_4]^{++}$ ($GlH = NH_2CH_2COOH$, $Gl = NH_2CH_2COO$) возникают ионы $[Pt(GlH)_3Gl]^+$, $[Pt(GlH)_2Gl_2]^0$, $[Pt(GlH)Gl_3]^-$ и $[PtGl_4]^=$. В этом случае одно и то же соединение, в зависимости от p_H среды, образует все ионы, характеризующие переходный ряд Вернера-Миолати (E меняется от +2 до —2).

Это любопытнейшее соединение и его производные изучаются в настоящее время.

Рассмотренные нами закономерности, относящиеся к кислотам, mutatis mutandis применимы и к основаниям. Так, например, амидосоли платины являются более сильными основаниями, чем гидроксосоли. При сравнении силы амидооснований платины между собою, наиболее сильными основаниями оказываются те амиды, у которых заключающий NH_2-группу катион несет на себе наименьший положительный заряд, затрудняющий присоединение водородного катиона к NH_2-группе.

Рассмотренные нами кислотно-основные равновесия интересны еще и тем, что мы на их примере видим на молекулярно- и ионно-дисперсных объектах те же явления, которые обычно принимаются для объяснения перезарядки коллоидных частичек. Мы здесь имеем в объеме то, что происходит на поверхности частичек в коллоидной химии.

Соединения двухвалентной платины с гликоколем представляют многосторонний физико-химический и стереохимический интерес.

Между прочим, они дали возможность осуществить экспериментальную проверку теории аминокислот Бьеррума. Согласно теории Бьеррума, аминокислоты представляют собой значительно более сильные кислоты и основания, нежели принимала классическая теория. По Бьерруму, константы диссоциации K_S и K_B гликоколя соответственно равны $10^{-2.33}$

[1] А. А Гринберг и Л. М. Волштейн, Докл. Акад. Наук № 7, 485 (1935).

и $10^{-4.15}$, а не $10^{-9.75}$ и $10^{-11.57}$, как вычисляется по старым данным. В случае соединения

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right] Cl_2,$$

где основная функция аминокислоты парализована наличием комплексной связи, имеется возможность непосредственно измерить K_S. Разумеется, здесь может иметь место некоторое изменение величины K_S за счет влияния Pt^{II} и соседних заместителей, но специально поставленные опыты показали, что это влияние не велико. Приводим опытные данные:

Если принять для гликоколя величину K_S, данную Бьеррумом, то для раствора концентрации $\frac{M}{500}$ ($C = 2.10^{-3}$) вычисляется $p_H = 2.82$; если исходить из константы K_S, даваемой Винкельблехом, то $p_H = 6.8$. Измеренный мною p_H раствора $\left[\begin{matrix} HGl & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & GlH \end{matrix}\right] Cl_2$ (при $C = 2 \cdot 10^{-3}$) оказался равным 2.9, в прекрасном согласии с теорией Бьеррума.

За недостатком времени я не имею возможности останавливаться на других, ведущихся у нас работах. Все же я в нескольких словах упомяну о недавно обнаруженном в совместной работе с Д. И. Рябчиковым своеобразном эффекте влияния нормальных солей на силу комплексных оснований, заключающих внутрисферно-связанный гидроксил.[1]

При сравнительном изучении силы изомерных оснований состава $[(NH_3)_2Pt(OH)_2]$ (цис и транс), мы обнаружили, что сила этих оснований увеличивается под влиянием прибавления хлоридов, бромидов, иодидов и роданидов щелочных металлов.

Если сравнивать различные анионы в смысле их способности давать повышение щелочности, обусловленное процессом, идущим по уравнению:

$$[Pt(NH_3)_2(OH)_2]^0 + 2X^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2X_2]^0 + 2OH^-,$$

то получается ряд I', SCN', Br', Cl', SO_4'', NO_3' в порядке убывающего эффекта. Тем самым перед нами открывается путь для численного выражения стремления различных анионов к вступлению в неионогенную связь с платиной.

Достойно замечания, что последовательность анионов в этом ряду совпадает с той, которая наблюдалась нами при изучении устойчивости платотетрамминового ядра в зависимости от природы аниона и симбатна поляризуемости в смысле Фаянса.

Заканчивая свой доклад, я позволяю себе выразить надежду, что приведенный материал может в некоторой мере иллюстрировать то положение, что изучение комплексных соединений представляет интерес не только для специалистов данной области, но и действительно способствует прояснению многих вопросов общей и физической химии в соответствии с мнением Д. И. Менделеева.

[1] A. Grünberg und D. Rjabčikov, Acta Physico-Chimica **3**, № 5, стр. 155 (1935).

Prof. A. Grünberg

DIE PHYSIKALISCHE CHEMIE DER KOMPLEXVERBINDUNGEN

Obgleich sich D. I. Mendeleev mit dem experimentellen Studium der Komplexverbindungen nicht beschäftigt hat, hat er doch die Wichtigkeit eines solchen Studiums vielfach hervorgehoben. So schrieb er in der dritten Auflage der „Grundlagen der Chemie": „Durch die Lehre von der Atomigkeit der Elemente wird zwischen den Atom- und Molekülverbindungen eine scharfe Grenze gezogen. Zu den ersteren gehören die salzartigen Verbindungen, zu den letzteren alle Verbindungen, die Krystallisationswasser enthalten, Doppelsalze u. s. w. Dabei wird das Studium der Molekülverbindungen, die in den Rahmen der Atomigkeitslehre nicht hineinpassen, sehr stark vernachlässigt.

„Unterdessen lässt es sich am Beispiel von Platin, Eisen, Siliziumdioxyd und einer ganzen Reihe anderer Körper zeigen, dass einige dieser komplizierter Verbindungen, die gewöhnlich als eine besondere Klasse «Molekülverbindungen» angesehen werden, sich durch eine viel grössere Stabilität wie auch durch eine weit mehr lehrreiche Mannigfaltigkeit der Reaktionen auszeichnen, als die einfachen «Atomverbindungen» oder richtiger gesagt die Verbindungen, die im Rahmen der Atomigkeitslehre Platz finden können. Bekanntlich werden nur die letzteren ausführlich betrachtet.

„Meiner Meinung nach ist es ein grosser Fehler und ich glaube, dass wenn man die sogenannten Molekülverbindungen nicht in Betracht zieht, so verzichtet man auf das Verständnis der Grundeigenschaften der Atome, die solche Verbindungen zu bilden vermögen.

„Zugunsten einer vorausgenommenen Idee verliert man dabei die Möglichkeit das Gebiet gründlich zu beherrschen, man wird ausserstande viele weitgehende Verallgemeinerungen festzustellen und neue Erscheinungen, die ohne die ebengenannten Verallgemeinerungen unangreifbar wären, vorauszusagen.

„Alles, was wir über die Molekülverbindungen wissen, lässt uns vermuten, dass die zwischen den Atom- und Molekülverbindungen künstlich erhobenen Grenzen als ein Hindernis im Wege der regelmässigen Entwicklung der Wissenschaft anzusehen sind. Eine derartige Anschauung wird durch die weiter unten stattfindende Beschreibung der Platinverbindungen entschieden bekräftigt".[1]

[1] D. I. Mendeleev. Grundlagen der Chemie, 3. Aufl., S. 1381 (1877).

Die eben angeführten Worte von D. I. Mendeleev können als ein Epigraph zu meinem Vortrag angesehen werden.

Das rege Interesse von Mendeleev für die Komplexverbindungen hat die russischen Chemiker dazu veranlasst auf diesem Gebiete ausgedehnte experimentelle und theoretische Studien anzubahnen. Es sind dabei mehrere Schulen entstanden, wobei die Namen von N. S. Kurnakov, L. A. Čugaev samt seinen Schülern und teilweise auch von F. M. Flavickij besonders zu erwähnen sind.

Vorerst wurden die Komplexverbindungen meist von präparativsynthetischer Seite untersucht, also in derselben Weise wie die organischen Verbindungen. Das physikalisch-chemische Studium begann erst später. Von den älteren Untersuchungen in dieser Hinsicht sollen die klassischen Leitfähigkeitsmessungen von Werner und Miolati, die Arbeiten von Ephraim und besonders von W. Biltz in erster Linie hervorgehoben werden.

Die letztgenannten Untersuchungen sind dem Studium der thermischen Beständigkeit der Komplexverbindungen und der Aufstellung der diesbezüglichen Regelmässigkeiten gewidmet.

W. Biltz und seine Schüler haben Messungen der Dampftensionen einer Menge von Komplexverbindungen vorgenommen und haben auf Grund der experimentellen Ergebnisse die entsprechenden Bildungswärmen berechnet. Durch diese Arbeiten wurden die leitenden Gesichtspunkte über die Beständigkeit der Komplexverbindungen und deren Abhängigkeit von der Natur des Zentralions sowie des Anions geschaffen.

Weiter sind die Arbeiten zu erwähnen, die das Ziel hatten selbst die Erscheinung der Komplexbildung und die wichtigsten Zahlgesetzmässigkeiten der Koordinationslehre, nämlich die Koordinationszahlen, auf Grund der neueren Atomistik zu erklären.

Hierher gehören die Arbeiten von Kossel, Magnus, van Arkel, teilweise von Fajans und in den letzten Jahren von Pauling.

Die räumlichen Vorstellungen der Wernerschen Koordinationstheorie wurden durch die röntgenographischen Untersuchungen von Scherrer, Stoll, Dickinson, Cox und anderen nachgeprüft und bestätigt gefunden.

Ausserdem müssen die von Bjerrum und Brönsted ausgeführten wichtigen Untersuchungen über die sauren und basischen Eigenschaften der Aquo- und Hydroxoionen erwähnt werden. Neben den genannten Untersuchungen wurde das physikalisch-chemische Studium der Komplexverbindungen auch im Platininstitut der Akademie der Wissenschaften der U. d. S. S. R. unternommen.

Im Platininstitut wurden (und werden) folgende Arbeiten ausgeführt:

I. Die Arbeiten über die physikalisch-chemische Begründung der Grundsätze der Wernerschen Theorie, sowie der Koordinationsformeln.

II. Die Arbeiten zur Aufklärung der Natur der koordinativen Bindung.

III. Die Arbeiten über die sauren und basischen Eigenschaften der Komplexe.

IV. Das Studium der Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei den Komplexverbindungen in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren.

V. Das Studium der thermischen Beständigkeit der Platinkomplexverbindungen.

I (und z. T. IV). Nach Kossel und Magnus sind die Komplexkerne wie aus einem Zentralion und entgegengesetzt geladenen Ionen oder Dipolmolekülen bestehende elektrostatische Systeme zu betrachten. Eine derartige rechnerisch-verfolgte Betrachtungsweise hat es gestattet, die Wernerschen Koordinationszahlen (KZ) theoretisch abzuleiten.

Somit liessen sich die von Werner aufgestellten Gesetzmässigkeiten der Zusammensetzung der Komplexverbindungen theoretisch durchsichtig machen. Die Zusammenstellung der energetischen und geometrischen Faktoren hat es erlaubt sowohl die dominierende Rolle der KZ 6 und 4, wie auch das eventuelle Vorhandensein einiger anderen Koordinationszahlen und die Abhängigkeit der Koordinationszahl von der Ladung des Zentralions und der Natur (Grösse, Polarisierbarkeit) der koordinierten Liganden klarzulegen.

Diese sehr wichtigen Resultate konnten mit sehr einfachen Grundannahmen und unter Voraussetzung einer rein-heteropolaren Bindungsart erzielt werden. Dieselben rein-elektrostatischen Berechnungen eignen sich auch zum Vergleich verschiedener Modelle im Sinne deren Energieinhalts.

So zeigt die Rechnung, dass für Verbindungen mit der KZ 6 es die oktaedrische Lagerung ist, die energetisch bevorzugt ist. Im Falle der KZ 4 spricht die Rechnung zugunsten der tetraedrischen Lagerung.

Unterdessen lässt sich die tetraedrische Lagerung mit der von Werner angenommenen geometrischen Isomerie der Verbindungen Pta_2X_2 nicht in Einklang bringen. Es entstand somit die Frage über die Natur der ebengenannten Isomerie, die übrigens mit der viel allgemeineren Frage über die Stereochemie der Verbindungen mit der KZ 4 auf's innigste verknüpft erscheint.

Reihlen meinte, dass die Verbindungen Pta_2X_2 nicht geometrisch isomer sind, sondern dass die „trans"-Verbindung in Bezug auf die „cis"-Verbindung dimer ist.[1] Aber die von uns (etwas später auch von A. Hantzsch) ausgeführten ebullioskopischen und kryoskopischen Messungen haben es gestattet die Richtigkeit der Wernerschen Annahme physikalisch-chemisch zu bestätigen.

Damit wurde die theoretisch-wichtige Tatsache, dass nämlich die räumliche Konfiguration der Verbindungen mit der KZ 4 von einer tetraedrischen verschieden sein kann, festgelegt.[2]

Die plane Konfiguration der Verbindungen mit der KZ 4 wurde auch durch röntgenographische Arbeiten von Dickinson[3] ($K_2[PtCl_4]$ und $K_2[PdCl_4]$)

[1] H. Reihlen u. Nestle. Lieb. Ann. **447**, 211 (1926).

[2] A. Grünberg. Zeit. anorg. Chem. **157**, 299 (1926); **164**, 207 (1927); Ann. Inst. de Platine, livre 6, p. 122 (1928). A. Hantzsch, B. **59**, 2761 (1926).

[3] R. G. Dickinson. J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2404 (1922).

und Cox[1] ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) nachgewiesen. Die weiteren Versuche haben ergeben, dass die geometrische Isomerie (und demgemäss auch die plane Konfiguration) auch für die Verbindungen des zweiwertigen Palladiums[2] charakteristisch ist.

Das Studium der Einwirkung von Oxalsäure und Glykokoll auf die isomeren Verbindungen $Pt(NH_3)_2X_2$ hat den Nachweis geliefert, dass die von Werner angenommene Verteilung der theoretisch möglichen Formeln auf die beiden Isomeren die richtige ist.[3]

Nachdem es mit den Konfigurationsformeln der geometrischen Isomeren von der Zusammensetzung Pta_2X_2 schon sicher geworden ist, schritten wir zur physikalisch-chemischen Begründung der Konstitution der koordinationspolymeren Verbindungen über.

Dabei wurden besonders die Salze vom Typus des grünen Salzes von Magnus in Anspruch genommen. Bevor wir unsere Untersuchungen begonnen haben, wurden die von Werner vorgeschlagenen Formeln der koordinationspolymeren Verbindungen bloss durch die Reaktionen der doppelten Umsetzung begründet.

Die Konstitutionsformel $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ des Magnusschen Salzes von der empyrischen Zusammensetzung $Pt(NH_3)_2Cl_2$ wurde z. B. durch folgende Reaktionen bewiesen: 1) dadurch, dass dieses Salz auf dem Wege der doppelten Umsetzung von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und $K_2[PtCl_4]$ synthetisiert werden kann, und 2) dadurch, dass die Zusammenwirkung mit $AgNO_3$ sich gemäss der folgenden Reaktionsgleichung abspielt:

$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2AgNO_3 = Ag_2[PtCl_4] + [Pt(NH_3)_4](NO_3)_2.$$

Die eigenartigen Eigenschaften der Salze vom Typus des Salzes von Magnus (anomale Färbungen, sehr geringe Löslichkeit in individuellen Lösungsmitteln)[4] erregten doch einige Zweifel gegen die Stichhaltigkeit der von Werner angenommenen Formeln.

Die Molekulargrössen der Salze von diesem Typus blieben bisher (ebenso wie im Falle der isomeren Platodiammine) unbestimmt wegen sehr geringer Löslichkeit in verschiedensten Lösungsmitteln. Um diese Lücke aufzufüllen, bestimmten wir die Molargewichte zweier Salze von diesem Typus, nämlich von $[Pt4Py][Pt(SCN)_4]$ und $[Pt4Py][PdCl_4]$ im Phenol und fanden dabei, dass die Molekulargewichtsgrössen den Anforderungen der Wernerschen Theorie entsprechen, weisen aber gleichzeitig auf eine Tendenz zur Assoziation hin (Tab. 1).

[1] Cox, Trans. Chem. Soc. London. **1932**, 1912.

[2] A. Grünberg u. W. Schulmann. C. R. Acad. Sci. URSS, № 5 (1933).

[3] A. Grünberg. Helv. Chim. Acta **14**, 455 (1931).

[4] Wir haben einen sehr interessanten Effekt der Löslichkeit einiger Salze vom Typus Magnus in gemischten Lösungsmitteln endeckt [A. A. Grünberg u. W. M. Schulmann. Ann. nst. de Platine, livre 11, p. 111 (1933)].

Ausser dieser kryoskopischen Data, haben wir eine ganz neue Methode zur Konstitutionsbestimmung der koordinationspolymeren Verbindungen ausgearbeitet.

Diese Methode gründet sich auf der von uns entdeckten Reaktion der Oxydation der Platosalze mittels Kaliumpermanganat, die in schwefelsaurem Medium nach folgendem Schema: $R-Pt^{II} + H_2O + O = R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{Pt^{IV}}}$ verläuft.

R bedeutet dabei die am Ion des zweiwertigen Platins koordinierten Liganden.

Die Oxydationsreaktion mittels Kaliumpermanganat erwies sich auch auf die Verbindungen des dreiwertigen Iridiums völlig anwendbar und dadurch wurde es möglich eine Reihe schneller und exakter Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Platins und Iridiums in Gegenwart verschiedener anderen edler und unedler Metalle auszuarbeiten.[1]

TABELLE 1

Formel	Molekulargewicht berechnet	Molekulargewicht gefunden
$[Pt4Py][Pt(SCN)_4]$	938.4	1303; 1311
$[Pt4Py][PdCl_4]$	759.7	1035; 981

Diese Methoden der visuellen und potentiometrischen Titration haben es erlaubt eine Reihe schwieriger Aufgaben der analytischen Chemie, wie z. B. die Bestimmung des Iridiums in Gegenwart von Platin bzw. Rhodium, in eleganter Weise zu lösen. Gleichzeitig ist es möglich mittels dieser Verfahren verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Metalls, wie z. B. Pt^{II} neben Pt^{IV} und umgekehrt, Ir^{III} nebst Ir^{IV} und umgekehrt nebeneinander zu bestimmen.

Ausserdem hat es sich herausgestellt, dass die verschiedenen Komplexionen des zweiwertigen Platins sich in Abhängigkeit von der Natur der koordinierten Liganden verschieden leicht oxydieren. So wird das Ion $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ leichter oxydiert als das Ion $(PtBr_4)^{II}$, $(PtBr_4)^{II}$ — leichter als $[Pt(CN)_4]$ [1] u. s. w.

Es heisst eigentlich, dass die Werte der Oxydationspotentiale der Systeme

$$[Pt^{II}4A] \rightleftarrows \left[\begin{array}{c} OH \\ | \\ Pt^{IV}4A \\ | \\ OH \end{array}\right]$$

von der Natur der koordinierten Radikale in hohem Grade abhängig sind. Darauf lässt sich die neue Methode der Konstitutionsbestimmung der koordinationspolymeren Verbindungen gerade gründen.

[1] A. A. Grünberg u. B. V. Pticyn. Ann. Inst. de Platine, livr. 11. p. 78 (1933); livr. 12, p. 133 (1935). C. R. Acad. Sci. URSS № 6 (1933).

Titriert man potentiometrisch $[Pt(NH_3)_4][Pt(CN)_4]$ mit $KMnO_4$ oder $KBrO_3$, so beobachtet man auf der Titrationskurve zwei Potentialsprünge, von denen der erste dem Ende der Oxydation von $[Pt(NH_3)_4]^{++}$, der zweite dem Ende der Oxydation von $[Pt(CN)_4]^{II}$ entspricht (s. Fig. 1). Unter entsprechend gewählten Bedingungen (unter Erwärmung) wird ein solches Bild auch im Falle der Verbindung $[Pt(NH_3)_4][PtBr_4]$ beobachtet.

Es ist bemerkenswert, dass in der Kälte nur ein einziger dem totalen Platingehalt des Salzes $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtBr_4]$ entsprechender Potentialsprung beobachtet wird. Die Ursache dieses eigenartigen Verhaltens kann einerseits mit der ungleichartigen Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Oxydationspotentiale, andrerseits mit der Temperatursteigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zusammenhängen. Solch ein Effekt der starken Temperaturabhängigkeit des Charakters der potentiomet. ischen Titrationskurke wurde zuerst in einer gemeinsamen Arbeit mit B. W. Pticyn am System $K_2[PtCl_4]$ + $K_3[IrCl_6]$ beobachtet: in der Kälte erhält man einen einzigen Sprung (Summe der beiden Metalle), in der Hitze wird das Ende der Platintitration durch einen besonderen Sprung angezeigt. Durch die Resultate der potentiometrischen Titration wird die zweikernige Natur der Magnusschen Salze mit voller Klarheit festgelegt.

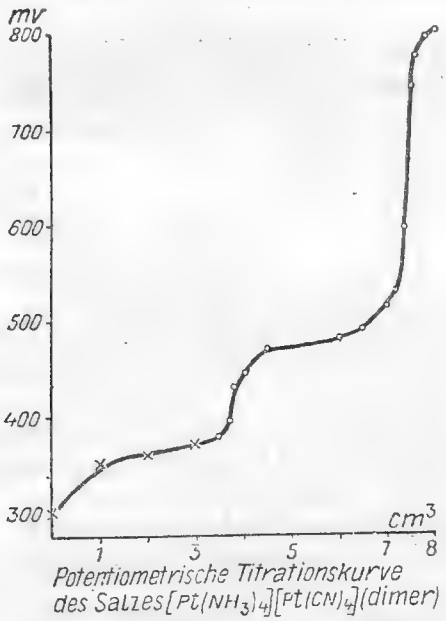


Fig. 1.

Die erhaltenen Resultate werden noch deutlicher, wenn man in Betracht zieht, dass an den Titrationskurven der entsprechenden Monomere nur ein Potentialsprung vorhanden ist (vgl. Fig. 2).

Die prinzipielle Anwendbarkeit der Methode der potentiometrischen Titration wird auf die Verbindungen des zweiwertigen Platins natürlich nicht begrenzt.

Die weitere Ausbildung dieser Methode, die mit dem systematischen Studium der Oxydationspotentiale verschiedener Systeme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und p_H verknüpft erscheint, verspricht neuere Aussichten sowie auf dem Gebiete der Konstitutionsbestimmung der koordinationspolymeren Verbindungen, wie auch auf dem Gebiete der chemischen Analyse.

II. Der gegenwärtige Stand der Frage über die Natur der koordinativen Bindung kann kürzlich folgendermassen charakterisiert werden.

Die komplexe oder koordinative Bindung ist nicht als eine besondere Bindungsart zu betrachten. Der Zusammenhalt der Komplexkerne kann durch

verschiedenartige Kräfte verursacht werden. Es gibt Komplexe, deren Komponenten im wesentlichen durch elektrostatische Kräfte (Ionenbindung, Ion-Dipolbindung) aneinander gekettet sind, und es gibt Komplexe, zwischen deren Komponenten Kräfte wirken, die ihrer Natur nach der homöopolaren Bindung nahestehen. Praktisch trifft man meistenfalls intermediäre Bindungsarttypen.

Als Kriterium der Bindungsart in jedem Spezialfalle kann entweder die Möglichkeit der Berechnung irgend einer Eigenschaft (z. B. Bildungswärme) auf Grund bestimmter Vorstellungen über die Natur der wirkenden Kräfte, oder der Vergleich irgend einer messbaren Eigenschaft des Zentralions in freiem Zustande und im Komplex dienen. Der Aenderungscharakter der gewählten Eigenschaft kann gewissermassen Fingerzeige über die eventuellen Zustandsänderungen des Zentralions angeben. Dieser Forschungsweg ist durch die Arbeiten von Fajans eröffnet. Da die Refraktionswerte der freien Ionen der Platinmetalle noch unbekannt sind, wendeten wir uns zum Studium der magnetischen Suszeptibilität.

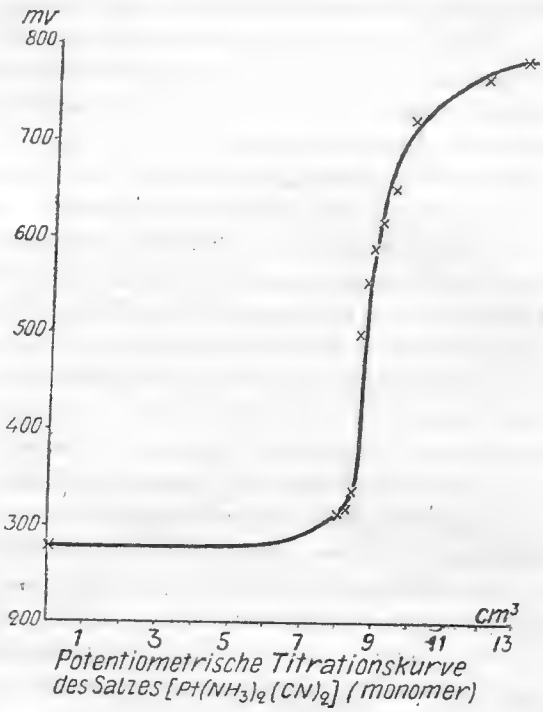


Fig. 2.

Der Vergleich der von uns erhaltenen Data der magnetischen Suszeptibilität des Platins in einer ganzen Reihe der Komplexe mit den von L. Pauling[1] theoretisch errechneten Werten für die magnetischen Momente freier Ionen Pt^{++} und Pt^{++++} lässt den Schluss ziehen, dass die Bindung von Pt^{II} und Pt^{IV} mit NH_3, Cl, NO_2 u. s. w. ihrer Natur nach einer homöopolaren[2] nahesteht. Freie Ionen Pt^{++} und Pt^{++++} sind in den untersuchten Komplexen nicht vorhanden. Jedenfalls liegt der Fall einer sehr starken Polarisation vor. Was das zweiwertige Pd^{++} anbetrifft, so ist es in den Komplexverbindungen wohl auch polarisiert, weicht aber weniger vom Ionenzustand ab (im Falle von $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ konnte sogar schwacher Restparamagnetismus nachgewiesen werden). Analoge Resultate erhielt auch

[1] L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931).
[2] A. A. Grünberg. Ann. Inst. de Platine. **10**, 47 (1932).

W. Biltz[1] an den Hexamminen des dreiwertigen Kobalts. An den Verbindungen des zweiwertigen Eisens[2] liegen auch ähnliche Verhältnisse vor. Es scheint daher, dass die magnetische Methode in einer Reihe von Fällen es gestattet, die Frage nach der Natur der koordinativen Bindung qualitativ zu beurteilen.

Was aber die Methode der Berechnung der Bildungswärme anbetrifft, so wurde sie erfolgreich auf einige Komplexe angewandt, wo man sonst Gründe hatte heteropolare Bindung[3] anzunehmen.

III. Im J. 1906 hat P. Pfeiffer zum ersten Mal am Beispiele der Verbindungen des dreiwertigen Chroms die Anwesenheit basischer Eigenschaften bei den Hydroxosalzen, sowohl die Anwesenheit saurer Eigenschaften bei entsprechenden Aquosalzen festgestellt.[4] Ferner haben Werner und Pfeiffer diese Arbeiten fortgesetzt; auf Grund dieser Untersuchungen konnte eine neue Theorie der Säuren und Basen aufgestellt werden.[5]

Die physikalische Deutung der von Pfeiffer und Werner zutage gebrachten Tatsachen wurde im J. 1916 von Kossel gegeben, der zuerst die Grundzüge der elektrostatischen Theorie der Säuren und Basen ausgesprochen hat.[6]

Kossel wies darauf hin, dass ein sich im Felde des positiven Zentralions befindendes Wassermolekül eine Vergrösserung des Dissoziationsgrades erleiden soll, wobei die genannte Vergrösserung desto stärker ausgeprägt ist, je grössere Werte die Ladung des Zentralions annimmt.

Diese Anschauungen wurden später von Bjerrum[7] und besonders von Brönsted[8] in einer ganzen Reihe von Untersuchungen, die der experimentellen Messung der Wasserstoffionenkonzentration der Aquosalze verschiedener Metalle gewidmet waren, weiter entwickelt. Bjerrum und Brönsted konnten zeigen, dass der Aziditätsgrad der Aquosalze nicht bloss von der Ladung des Zentralions, sondern auch von der integralen Ladung des Aquokations abhängig ist.

Die Arbeiten von Bjerrum und Brönsted haben der Entwicklung der elektrostatischen Theorie der Säuren und Basen in hohem Masse beigetragen, doch wurden die Grundvorstellungen dieser Theorie nur durch das bei der Untersuchung der Aquosalze erhaltene experimentelle Material gestützt.

[1] W. Biltz. Zeit. anorg. Chem. **164**, 245 (1927); siehe auch F. Rosenbohm. Zeit. physik. Chem. **93**, 693 (1919).

[2] Van Arkel u. de Boer. Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig, 1931, S. 173.

[3] I. A. Kazarnovskij. Mitteilungen über die wissenschaftlich-technischen Arbeiten der USSR (IV. Physikalisch-chemische Konferenz), S. 113 (1931).

[4] P. Pfeiffer. B. **39**, 1864 (1905).

[5] Werner u. Pfeifer. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig, 1923.

[6] W. Kossel. Ann. der Physik, (4), 49 (1916).

[7] Bjerrum. Ergebn. d. exakt. Naturwiss., Berlin (1927).

[8] Brönsted u. Volquartz. Zeit. phys. Chem. **134**, 97 (1928) und daselbst Angaben über andere Arbeiten Brönsteds.

Die Bedeutung der in unserem Institut durchgeführten Arbeiten besteht darin, dass es uns gelungen ist zu zeigen, dass die elektrostatische Theorie der Säuren und Basen genau ebenso auf Komplexverbindungen, die in der inneren Sphäre nicht Wasser, sondern andere protonhaltige Moleküle (NH_3, CH_3NH_2, Dimethylglyoxim, NH_2OH u. a.) enthalten, anwendbar ist.

Indem nach Kossel und Brönsted die Verbindungen, die in der inneren Sphäre H_2O-Moleküle enthalten, allgemein gesprochen, als Säuren zu betrachten sind, und die OH'-Gruppe enthaltenden Verbindungen — als Basen, konnte in unserem Institut gezeigt werden, dass der Säurebegriff auf die Verbindungen, die in der inneren Sphäre Moleküle vom Typus RH enthalten, und der Basenbegriff — auf die Verbindungen, die koordinierte Gruppen vom Typus R enthalten ($R = NH_2$, CH_3NH, C_2H_5NH, OH u. s. w.), ausgedehnt werden muss.

Die Verbindungen, die gleichzeitig die Gruppen RH und R enthalten (z. B. $[Pt(NH_3)_5OH]X_3$),[1] sind als Ampholyte aufzufassen.

Die sauren Eigenschaften der Ammoniakate wurden von uns am Beispiele der Verbindungen des vierwertigen Platins sowohl auch (in geringer ausgeprägtem Masse) an den Verbindungen des dreiwertigen Rhodiums festgestellt.

Was die sauren Eigenschaften der Amminate anbetrifft, so gelang deren Festlegung am Beispiele der Verbindungen des Pt^{IV}.

Die Prozesse, die das Vorhandensein der sauren Eigenschaften bei Komplexionen, die protonhaltige Moleküle RH enthalten, verursachen, können durch die schematische Gleichung $MeRH \rightleftarrows MeR + H^+$ ausgedrückt werden.

Für die Spezialfälle des Aquosalzes des dreiwertigen Kobalts und des Platinhexammins erhalten wir folgende Gleichungen:

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{+++} \rightleftarrows [Co(NH_3)_5OH]^{++} + H^+;$$
$$[Pt(NH_3)_6]^{++++} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{+++} + H^+.$$

Die Verbindungen des Platins dienten uns auch als Objekte für die physikalisch-chemische Charakteristik der entsprechenden Basen, d. h. der Amido-Verbindungen, die in der inneren Sphäre des Komplexes die Gruppe NH_2 und der Imide — nämlich der Verbindungen, die in der inneren Sphäre die Reste des Methylamins, Aethylamins u. a. enthalten.

Vorerst wurden die sauren Eigenschaften der Ammoniakate durch die Messung der Wasserstoffionenkonzentration charakterisiert. Später ist es gelungen zu zeigen, dass die Ammoniakate des vierwertigen Platins mittels Alkalien unter Anwendung entsprechender Indikatoren titrierbar sind. Die Gesetzmässigkeiten, die das Vorhandensein und die Intensität saurer und basischer Eigenschaften bei den Komplexverbindungen definieren, sind aus folgendem ersichtlich.

[1] A. Grünberg u. G. Faermann. Zeit. anorg. u. allg. Chem. **193**, 193 (1930); A. A. Grünberg. Journ. phys. Chem. **4**, 204 (1933) (russ.).

Bezeichnen wir die Azidität eines RH-Molekülenthalt enden Komplexions durch A, so ist $A=f(e, E, \alpha)$, wo e — die Ladung des Zentralions, E — die Ladung des Komplexions, und α — der Dissoziationsgrad des Moleküls RH im freien Zustande bedeuten. Die genaue Gestalt der Funktion ist bisweilen noch unbekannt, jedoch ist man imstande zu behaupten, dass A mit der Zunahme von e, E und α ansteigt, obgleich eine direkte Proportionalität nicht vorliegt.[1]

TABELLE 2

Säureeigenschaften der Aquosalze und Ammoniakate

Komplexes Ion	K_{diss}
$[Co(NH_3)_5H_2O]^{+++}$	$7\cdot10^{-7}$
$[Rh(NH_3)_5H_2O]^{+++}$	$5.3\cdot10^{-7}$
$[Rh(NH_3)_6]^{+++}$	$7\cdot10^{-12}$
$[Pt(NH_3)_6]^{++++}$	$1.7\cdot10^{-9}$
$[Pt(NH_3)_5H_2O]^{++++}$	10^{-4}
$[Pt(NH_3)_5Cl]^{+++}$	$1.1\cdot10^{-9}$
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{++}$	$1.6\cdot10^{-10}$
H_3BO_3	$6.0\cdot10^{-10}$

Vergleichen wir verschiedene Komplexionen, die ein und dasselbe koordinierte Molekül RH enthalten, so wird die Azidität desto mehr ausgeprägt, je grössere Werte e und E annehmen.

Deshalb wird einerseits das Ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ($e=3$) im Vergleich mit $[Mg(H_2O)_6]^{++}$ oder $[Zn(H_2O)_6]^{++}$ ($e=2$) eine stärkere Säure sein, und andererseits wird dasselbe Ion $[Cr(H_2O)_6]^{+++}$ ($E=3$) stärkere saure Eigenschaften äussern, als das Ion $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ ($E=1$).

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, sind dieselben Gesetzmässigkeiten auch an den Ammoniakaten zu beobachten.

Im Falle der Konstanz von e und E wird die Azidität des Komplexions durch die Grösse α bestimmt. Ist die Entfernung des Protons vom Zentralion in beiden Fällen gleich gross, so wird stets das Aquosalz eine stärkere Säure sein als das Ammoniakat. Am Beispiele der Verbindungen des dreiwertigen Rhodiums ist es uns sogar gelungen das quantitative Verhältniss der Dissoziationskonstanten gleichartig gebauter Ammoniakate und Aquosalze festzustellen. Dieses Verhältnis lässt sich folgendermassen ausdrücken:

$$\frac{K_{aquo}}{K_{amm}}=10^5.$$

Dieser Ausdruck liess sich auch auf die Verbindungen des vierwertigen Platins anwenden, so dass es, z. B., möglich war das p_H des Aquosalzes aus dem p_H des Ammoniakats und umgekehrt zu berechnen. Es ist dabei selbstverständlich, dass $\Delta\alpha=F(e, E)$ und $E=\varphi(e, \alpha)$. Das heisst, z. B., dass der Dissoziationsgrad von H_2O, NH_3 u. s. w. mit der Feldstärke des Zentralions anwächst.

Die Abhängigkeit der Ladung des Komplexions von den Grössen e und α ist am Beispiele der Ammoniakate leicht ersichtlich. Noch augen-

[1] Über die weitere Ausbildung der hier ausgesprochenen Anschauungen siehe bei A. Grünberg und D. Rjabčikov, Acta Physico-Chimica 3 № 5, S. 555 (1935).

scheinlicher ist diese Abhängigkeit am Beispiele der Verbindungen des Pt^{II} mit Glykokoll.

Ist α praktisch gleich Null, so ist $E = e$. Lagern wir an das Ion Pt^{II} vier NH_3-Moleküle, deren Dissoziationsgrad im Felde der zweiwertigen Ionen noch sehr gering bleibt, so entsteht das zweiwertig positive Ion $[Pt(NH_3)_4]^{++}$.

Schreiten wir zum Falle des Pt^{IV} über, wo der Dissoziationsgrad von NH_3 die schon praktisch messbaren Werte erreicht (von der Grössenordnung der Borsäure), so führt hier die Anlagerung von 6 Molekülen an das Ion Pt^{IV} zur Entstehung neben den „normalen" Ionen $[Pt(NH_3)_6]^{++++}$ auch der Ionen $[Pt(NH_3)_5NH_2]^{+++}$, die um eine Einheit geringere Ladung $E = e - 1$ tragen.

Nehmen wir anstatt des sehr schwach dissoziirten NH_3 das Glykokoll, so gewinnt die Abhängigkeit der Ladung des Komplexions von α und von allen diese Grösse beherrschenden Faktoren (Temperatur, p_H des Mediums) an Anschaulichkeit.

So vor einigen Jahren ist es mir gelungen die Verbindung

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ H_3N & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right] Cl_2$$

zu synthetisieren.[1] Diese Verbindung wird aus stark saurer Lösung abgeschieden. Durch verschiedene Methoden kann man zeigen, dass darin ein zweifach positiv geladenes Ion

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ H_3N & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right]^{++}$$

enthalten ist.

Wird dieses Salz in Wasser aufgelöst, so findet die sekundäre Dissoziation des Komplexions gemäss den folgenden Gleichungen statt:

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2H_2N & NH_3 \\ & Pt \\ H_3N & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right]^{++} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[\begin{matrix} HOOCCH_2H_2N & NH_3 \\ & Pt \\ H_3N & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]^{+} + H^+;$$

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2H_2N & NH_3 \\ & Pt \\ H_3N & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]^{+} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[\begin{matrix} OOCCH_2H_2N & NH_3 \\ & Pt \\ H_3N & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]^{0} + H^+.$$

[1] A. Grünberg. Helv. Chim. Acta 14, 455 (1931); Ann. Inst. de Platine 9 (1931).

Die Vergrösserung der Alkalinität des Mediums (Erhöhung von p_H) ruft eine Verschiebung der oben geschilderten Gleichgewichte hervor, wodurch die Abscheidung aus der Lösung der eigenartigen Verbindung von der Zusammensetzung

$$\left[\begin{matrix} OOCCH_2NH_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]^0$$

verursacht wird.

Diese Verbindung verhält sich wie ein praktischer Nichtleiter. In Säuren löst sie sich mit grosser Leichtigkeit auf. Aus diesem Beispiel ist die Abhängigkeit der Ladungsgrösse des Komplexions vom Dissoziationsgrad der koordinierten Gruppe und von allen Faktoren, die auf den Wert dieses Dissoziationsgrades einen Einfluss ausüben (in unserem Falle p_H), deutlich zu erkennen.

Neuerdings konnten wir mit L. M. Wolstein die Verbindung

$$\left[\begin{matrix} HOOCCH_2NH_2 & NH_2CH_2COOH \\ & Pt \\ HOOCCH_2NH_2 & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right]Cl_2$$

darstellen.[1] Beim Auflösen dieser Verbindung im Wasser wird sie folgendermassen elektrolytisch dissoziiert: die zweiwertig-positiven Ionen

$$[Pt(GlH)_4]^{++} \quad (GlH = NH_2CH_2COOH; \quad Gl = NH_2CH_2COO)^-$$

erleiden weiter stufenweise sekundäre Dissoziation, wodurch folgende Ionen

$$[Pt(GlH)_3Gl]^+, \quad [Pt(GlH)_2Gl_2]^0, \quad [Pt(GlH)Gl_3]^- \quad \text{und} \quad [PtGl_4]^=$$

entstehen.

Die in Bezug auf die Säuren aufgestellten Gesetzmässigkeiten lassen sich mutatis mutandis auch auf die Basen anwenden. So, z. B., sind die Amidosalze des Platins stärkere Basen als Hydroxosalze. Beim Vergleich der relativen Stärke der Amidobasen des vierwertigen Platins stellt es sich heraus, dass die stärkste Basizität den Amidobasen zukommt, bei welchen das die NH_2-Gruppe enthaltende Kation die kleinste positive Ladung trägt. Es ist leicht verständlich, da die Anlagerung des H^+-Ions an die NH_2-Gruppe durch die positive Ladung des Kations verhindert wird.

Die eben auseinandergesetzten Gleichgewichte, an denen Säuren und Basen teilnehmen, bieten auch in anderer Hinsicht bedeutendes Interesse. Nämlich begegnen wir hier an den molekular- und ionendispersen Objekten dieselben Erscheinungen, die zur Erklärung der Umladungsvorgänge der Kolloidteilchen gewöhnlich angenommen werden. Hier treffen wir im Raume ausgestaltet dieselben Verhältnisse, die in der Kolloidchemie nur an der Oberfläche der Kolloidteilchen angenommen werden.

Die Verbindungen des zweiwertigen Platins mit Glykokoll weisen vielseitiges physikalisch-chemisches Interesse auf. Unter anderem ergab deren

[1] A. Grünberg u. L. Wolstein, C. R. Acad. Sci. № 7, 485 (1935).

Studium die Möglichkeit die von Bjerrum ausgesprochene Theorie der Aminosäuren experimentell zu prüfen.

Bjerrum glaubt, dass die sauren und basischen Eigenschaften der Aminosäuren viel stärker sind, als es von der klassichen Theorie angenommen wurde. Nach Bjerrum betragen die Dissoziationskonstanten K_S und K_B von Glykokoll $10^{-2,33}$ und $10^{-4,15}$ und nicht $10^{-9,75}$ und $10^{-11,57}$, wie es sich aus den älteren Angaben berechnen lässt.

In unserem Falle, wo die basische Funktion der Aminosäure durch das Vorhandensein der koordinativen Bindung paralysiert erscheint, sind wir imstande K_S direkt zu bestimmen.

Selbstverständlich kann hier, durch den Einfluss des Zentralatoms und anderer Liganden hervorgerufen, eine Aenderung der natürlichen Grösse von K_S des Glykokolls stattfinden, doch zeigten die speziell angestellten Versuche, dass diese Aenderung nicht allzugross sein kann (sie kann nur einige Dezimalen des p_H betragen).

Nehmen wir für das Glykokoll den Wert K_S nach Bjerrum an, so wird für die Lösung von der Konzentration $M/500$ ($C = 2.10^{-3}$) $p_H = 2.82$ berechnet. Die Berechnung auf Grund der von Winkelblech angegebener K_S des Glykokol's ergibt $p_H = 6.8$. Der von mir experimentell gefundene Wert von p_H der Lösung von $\begin{bmatrix} HGl & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & GlH \end{bmatrix} Cl_2$ (bei $C = 2.10^{-3}$) beträgt 2.9, was mit der Theorie von Bjerrum in ausgezeichneter Uebereinstimmung steht.

Wegen des Zeitmangels bin ich nicht imstande über andere in unserem Institut ausgeführten Arbeiten ausführlich zu berichten.

Doch möchte ich den neuerdings in einer gemeinsamen Untersuchung mit D. I. Riabčikov entdeckten eigenartigen Effekt der Neutralsalzwirkung auf die Stärke der komplexen Basen, die in der inneren Sphäre Hydroxogruppen enthalten, in einigen Worten erwähnen.[1] Beim vergleichendem Studium der Abhängichkeit der Stärke geometrisch isomerer Basen von der Zusammensetzung $[(NH_3)_2Pt(OH)_2]$ (cis und trans) fanden wir, dass die Alkalinität deren wässriger Lösungen durch das Hinzufügen der Chloride, Bromide, Iodide, Rhodanide der Alkalimetalle wesentlich gesteigert wird.

Es findet dabei folgender Vorgang statt:

$$[Pt(NH_3)_2(OH)_2]^\circ + 2X^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2X_2]^\circ + 2OH^-.$$

In Bezug auf die Fähigkeit die Alkalinitätszunahme hervorzurufen, lassen sich die verschiedenen Anionen folgendermassen anordnen: I', SCN', Br', Cl', SO_4'', NO_3'; SCN' und I' wirken am stärksten, SO_4'' und NO_3' sind praktisch wirkungslos. Somit wird uns der Weg eröffnet die Tendenz verschiedener Anionen zum Eintritt in die nichtionogene Bindung mit Platin quantitativ vergleichen zu können. Es ist zu bemerken, dass die eben erwähnte Reihenfolge

[1] A. Grünberg und D. Rjabčikov, Acta Physico-Chimica **3**, № 5, S. 555 (1935).

der Anionen mit der schon früher bei der Untersuchung der Stabilität des Platotetramminkerns in Abhängigkeit von der Natur des Anions übereinstimmt.

Was die Atomionen anbetrifft, kann man behaupten, dass die Tendenz zum Eintritt in die nichtionogene Bindung der Polarisierbarkeit im Sinne Fajans symbat ist.

Beim Abschluss meines Vortrags möchte ich die Hoffnung aussprechen, dass das angeführte Material die Wichtigkeit des Studiums der Komplexverbindungen für die Klärung mancher Grundfragen der allgemeinen und physikalischen Chemie gewissermassen illustrieren kann.

Diese Wichtigkeit wurde bekanntlich von D. I. Mendeleev stets betont.

Дмитрий Иванович Менделеев в своем кабинете в Химической лаборатории С.-Петербургского университета. С портрета, писаного масляными красками художником Н. А. Ярошенко в конце 1880-х годов.

Dmitrij Ivanovič Mendeléev dans son cabinet de travail au laboratoire chimique de l'Université de St. Pétersbourg. D'après le portrait exécuté par le peintre N. A. Jarošenko vers 1885—1889.

P. Walden

ELEKTROLYT UND LÖSUNGSMITTEL

I. Normale Elektrolyte und Solvoelektrolyte (Autoionisation und Solvoionisation)

Gewöhnlich scheidet man die Stoffe in Elektrolyte und Nichtelektrolyte. Ihnen stellt man gegenüber die Lösungsmittel als Ionisatoren und Isolatoren. Dass durch diese Klassifizierungen nur die Grenzfälle erfasst werden, ist naheliegend, und dass dabei nicht einmal diese Grenzfälle streng definierbar sind oder nur für enge Gebiete von aufzulösenden Stoffen und auflösenden Medien fest stehen, wollen wir zu zeigen versuchen.

Welche Stoffe sind Elektrolyte oder, allgemeiner gefasst, unter welchen Bedingungen treten die Stoffe als Elektrolyte auf? Hittorf hatte gelehrt: „Alle Elektrolyte sind Salze im Sinne der neueren Chemie" (d. h. die einen Austausch unter den Molekülen „auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere ähnlich konstituierte Körper zeigen", 1859). Wir wollen nun die Elektrolyte noch näher kennzeichnen, indem wir 1) als normale (aktuelle) Elektrolyte solche unterscheiden, die sowohl an sich im geschmolzenen Zustande (Autoionisation), als auch im gelösten Zustande Stromleitung (bzw. Ionenspaltung) aufweisen, dann aber 2) als potentielle oder Pseudo-,[1] Krypto- oder Solvo-Elektrolyte solche Verbindungen bezeichnen, die im geschmolzenen Zustande praktisch Nichtleiter sind, jedoch in entsprechenden Lösungsmitteln (durch chemische undp hysikalische Einwirkung) Elektrolyte werden können (Solvoionisation).[2] Als typische Beispiele für beide Klassen dienen:

zu 1) die binären (im Ionengitter kristallisierenden) Alkalisalze vom Typus [MeX] bzw. deren Schmelzflüsse, sowie die analog sich verhaltenden Pikrate der alkylierten Ammoniumbasen,

[1] Den Begriff der Pseudosalze, -basen und -säuren hat A. Hantzsch geschaffen und durch experimentelle Beiträge unterbaut (seit 1899, bzw. 1905).

[2] Auf die „Solvoelektrolyte" könnte man die Ansicht Mendeleevs anwenden: „Растворы можно рассматривать, как жидкие непрочные определенные химические соединения в состоянии диссоциации" (Основы химии).

z. B.

$NaNO_3$,	Schmelztemp. 350°,	$\varkappa = 1.173$, $\lambda = 52.9$	Für diese typisch heteropolar gebauten Stoffe wird eine totale Ionendissoziation angenommen; man nennt diese Stoffklasse die starken Elektrolyte.
$HN(C_2H_5)_3$Pikrat	„ 144°,	$\varkappa = 1.5 \times 10^{-2}$, $\lambda = 4.73$:	

zu 2) die flüssigen (organischen) Säuren, z. B. Trichloressigsäure, flüssig

$\varkappa_{53} = 6.3 \times 10^{-10}$, in wässeriger Lösung, Dissoz.-Konst. $K \simeq 2 \times 10^{-1}$;

Chloressigsäure, flüssig

$\varkappa_{65} = 2 \times 10^{-7}$, in wässeriger Lösung, Dissoz.-Konst. $K = 1.45 \times 10^{-3}$;

Pikrinsäure, geschmolzen

$\varkappa \sim 10^{-6}$, in wässeriger Lösung, Dissoz.-Konst. $K = 1.6 \times 10^{-1}$;

ferner Chlorwasserstoff HCl, flüssig

$\varkappa^{-83} \simeq 1 \times 10^{-8}$, in wässeriger Lösung, Dissoz.-Konst. $K \sim 1 \times 10^{-1}$.

Die Umbidung dieser praktischen Nichtleiter in vorzügliche Elektrolyte, z. B. in wässeriger Lösung, wurde in früherer Zeit mit der Entstehung von Hydraten verknüpft (z. B. $HCl,8H_2O$); alsdann nahm man die Bildung von salzartigen Hydroxoniumverbindungen an:

$$[HCl] + H_2O \rightleftarrows \left[Cl-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{O}}\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} \right].$$

Ganz allgemein wird nunmehr die Formulierung bevorzugt, welche mit den basischen Eigenschaften des Lösungsmittels verknüpft wird und auf einer Loslösung des zum Proton umgewandelten Wasserstoffatoms der Säuremoleküle beruht:

$$HX + S \text{ (Solvens)} \rightleftarrows X^- + H^+ \cdot S, \text{ oder } HX + H_2O \rightleftarrows X^- + H^+ \cdot H_2O, \text{ bzw.}$$
$$HX + B \text{ (Base)} \rightleftarrows X^- + H^+ \cdot B.$$

Andererseits kann das Wasser H_2O einer Base B gegenüber auch das folgende Gleichgewicht liefern:

$$B + H_2O \rightleftarrows B \cdot H^+ + OH^-,$$ d. h. zu einer „Basendissoziation" führen.

Man kann also für Säuren und Basen den gleichen Elementarvorgang annehmen (Brönsted, 1923), indem in beiden Typen bestimmend nur das Proton H^+ ist: seine Abspaltung bedingt die „sauren" und seine Aufnahme von einem Molekül bedingt die „basischen" Funktionen. Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören vorzugsweise die organischen Säuren und Basen (Amine u. a.), die homöopolar gebaut sind, unvollständig dissoziieren und als schwache oder mittelstarke Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz folgen.

II. Alle typischen binären Salze MX sind gleich stark. Die Debye-Hückel-Onsager-Theorie von der totalen Dissoziation dieser Salze

Der historischen Entwicklung der Erfahrungstatsachen und des Beobachtungsmaterials der Elektrolytlösungen entsprach es, dass 1) als Lösungsmittel fast ausnahmslos das Wasser, und 2) als aufzulösende Stoffe vornehmlich die anorganischen Salze, Säuren und Basen benützt werden (vergl. die klassischen Untersuchungen von F. Kohlrausch). Und so erfolgte dann zwangsläufig die theoretische Deutung und Auswertung der Erfahrungstatsachen durch Arrhenius auch unter ausdrücklicher Zugrundelegung der wässerigen Lösungen dieser anorganischen Elektrolyte. Diese zu ihrer Zeit notwendige Beschränkung hatte den Vorzug, dass sie eine leichtere Orientierung in dem einen Lösungsmittel mit Hilfe eines einheitlich gemessenen einfachgebauten Versuchsmaterials ermöglichte. Diesem Vorzug stand gegenüber die offensichtliche Einseitigkeit dieses Tatsachenmaterials und die Vernachlässigung der so zahlreichen anderen Lösungsmittel und Salz-Elektrolyte. So z. B. ergab der klassische Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ in wässeriger Lösung folgende Grundauffassung, dass „fast sämtliche Neutralsalze" zu den „starken Elektrolyten" gehören. Im einzelnen hiess es:

„Die Salze der Alkalien, des Ammoniaks, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren sind in verdünnten Lösungen bei äquivalenten Konzentrationen gleich stark, und zwar... sehr weitgehend dissoziiert" (vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 581, 1921).

Um diese Auffassung zu prüfen und zu veranschaulichen, geben wir (für $t = 25°$ und $v = 1024$ l in Wasser) für eine Reihe von binären Salzen die Dissoziationsgrade $\alpha_{1024} = \frac{\lambda_{1024}}{\lambda_\infty}$ (Tab. 1).

Augenscheinlich sind alle diese Salze innerhalb der Versuchsfehler „gleich stark" und „sehr weitgehend dissoziiert". Die Frage, die diesen Tatsachen gegenüber als überflüssig erscheinen konnte, jedoch sinngemäss gestellt werden musste, lautete: Ist diese Übereinstimmung im Verhalten verknüpft mit dem chemischen Typus der genannten Salze oder ist sie durch das Lösungsmittel Wasser bedingt? Um diese Fragen zu beantworten, mussten die Untersuchungen sich nach zwei Seiten verzweigen, indem,

erstens, die Lösungsmittel vermehrt und ihrer chemischen Konstitution nach vermannigfaltigt und,

zweitens, an einem als „Normalsalz" angenommenen Elektrolyten die verschiedenen Lösungsmittel mit einander verglichen werden. Als ein solches „Normalsalz" hatte ich das Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ zu Grunde gelegt (Zeit. phys. Chem., **54**, 129, 1905) und über 50 organische und anorganische [Ber. d. chem. Ges., **32**, 2862, 1899 (SO_2); Zeit. anorg. Chem., **25**, 909, 1900 ($POCl_3$, $SOCl_2$ usw.)] Lösungsmittel durchgeprüft. Gleichzeitig ergab sich die Notwendigkeit, unter Beibehaltung

TABELLE 1

Dissoziationsgrade $\alpha_{1024} = \frac{\lambda_{1024}}{\lambda_\infty}$ von typischen binären Salzen

α_{1024} =	KCl	NaCl	LiCl	$AgNO_3$	Na-Pikrat	$N(C_2H_5)_4Cl$	$H_2N(C_3H_7)_2Pi$	$HN(C_2H_5)_3Cl$	$H_2N(C_2H_5)_2Cl$	$H_3N(C_2H_5)Cl$
	0.979	0.978	0.976	0.977	0.972	0.972	0.969	0.975	0.976	0.977

dieses Typus eines starken binären Salzes die Löslichkeit zu steigern. Dieses wurde,

drittens, durch fortschreitende Vergrösserung der Alkylgruppen (von CH_3, bzw. C_2H_5 zu C_3H_7 bis zu C_5H_{11}) erreicht; durch die Wahl verschiedener Alkylgruppen und in verschiedener Anzahl (mono- bis tetraalkylierte Ammoniumsalze) konnten die zu untersuchenden Salze weitestgehend vermehrt, wie auch inbezug auf den Einfluss der Natur (Grösse) und der Anzahl der Gruppen untersucht werden; schliesslich konnte mittels dieser löslichen Ammoniumsalze auch die Ionisierungtendenz der sogenannten Isolatoren geprüft werden [vgl. Zeit. phys. Chem., **78,** 277, 1911; Bull. Acad. Sci. St. Pétersb., **1912,** 305, 1065; **1913,** 907, 987, 1075; **1915,** 789, 1502; neuerdings: Zeit. phys. Chem., **140,** 89, 1929 (Äthylenchlorid), ib. **144,** 395, 1929 (Tetrachloräthan u. Dichloräthylen), **147,** 1 (1930) (Benzol, Toluol, Trichloräthylen, Äthyläther u. a.)]. Es ergab sich, dass diese Solventien, deren Dielektrizitätskonstante ε bis zu dem Grenzwert $\varepsilon \geqslant 2.1$ herabsinkt, die gelösten Normalsalze [z. B. $N(C_5H_{11})_4 \cdot X$] ionisieren können, wobei der Temperaturkoeffizient der Leifähigkeit dieser Salze in Benzol positiv ist, also dem Verhalten der Salze in den üblichen besten Ionisierungsmitteln entspricht. Daraus kann der allgemeine Schluss gezogen werden, dass jedes flüssige Medium, z. B. auch die Kohlenwasserstoffe mit der Diel.-Konst. $\varepsilon \geqslant 2$ und mit dem Dipolmoment $\geqslant 0$, ein geeignetes lösliches binäres Salz MeX grundsätzlich in Ionen spalten kann.

Dass für typische starke binäre Salze, z. B. $N(R)_4 \cdot X$, die von W. Nernst und J. J. Thomson (1893) ausgesprochene Beziehung gilt, d. h. dass die Ionenspaltung eines solchen Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln von der Dielektrizitätskonstante ε der letzteren bestimmt wird, habe ich erstmalig quantitativ nachgewiesen (1906), indem bei gleichen Dissoziationsgraden $\alpha_1 = \alpha_2 = \text{const}$ die Beziehung gilt:

$$\varepsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = \varepsilon_2 \sqrt[3]{v_2} = \text{const}$$

[(Zeit. phys. Chem., **54,** 136, 221 (1905); **147,** 30(1930); **165,** 259 (1933)].

Dass die Grösse der Leitfähigkeitswerte λ, bzw. die Grenzwerte λ_∞ eines gegebenen Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln abhängig sind von der Viskosität η der letzteren, habe ich ebenfalls experimentell dargetan, wobei das Produkt

$$\lambda'_\infty \eta' = \lambda''_\infty \eta'' = \text{const}$$

und von der Versuchstemperatur unabhängig ist (Zeit. phys. Chem., **55,** 207, 1905 und die folg. Jahrg.).

Die Zusammenfassung der Rolle beider physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels auf den Dissoziationsgang des gelösten Salzes wurde durch die empirische Formel gegeben:

$$\lambda_\infty = \lambda_v + \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot K}{\varepsilon \cdot \eta} \sqrt{c}, \quad \text{bzw.} \quad a = \frac{K \cdot n_1 n_2}{\varepsilon \eta} \quad [K \text{ — eine Konstante (65.7)}]$$

(Walden, Zeit. anorg. Chem., **115,** 82, 1921; s. a. Zeit. phys. Chem., A, **165,** 255, 1933).

Die Grösse a tritt ihrerseits in der Kohlrausch'schen Quadratwurzelformel $\lambda_\infty = \lambda_v + a\sqrt{c}$ entgegen, wird also als $a_{\text{gef.}}$ direkt bestimmt.

Die moderne Dissoziationstheorie von Debye-Hückel, in der Erweiterung durch Onsager, gibt die theoretische Ableitung für die a-Werte:

$$\lambda_\infty = \lambda_v + \frac{0.818 \cdot 10^6 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot \lambda_\infty}{(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{82}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta} \sqrt{c},$$

oder für binäre uni-univalente Salze ($n_1 = n_2$)

$$a_{\text{th.}} = \frac{0.818 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot \lambda_\infty + \frac{82}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta}.$$

Nachher wollen wir die Werte für $a_{\text{th.}}$ den experimentell gefundenen Werten $a_{\text{gef.}}$ gegenüberstellen.

III. Die experimentelle Scheidung der Salze MX in starke, mittelstarke und schwache, sowie die Unterscheidung der Lösungsmittel in nivellierende und differenzierende

Schon 1901 konnten wir zeigen, dass beim Ersatz des Lösungsmittels Wasser durch das flüssige Schwefeldioxyd und bei der Wahl der alkylierten Ammoniumsalze anstelle der üblichen Halogensalze der Alkalimetalle die in Wasser gleich starken Salze eine auffallende Verschiedenheit in der Ionisierungstendenz und elektrischen Leitfähigkeit ergaben (Walden u. Centnerszwer, Bull. Acad. Sci., St. Pétersb., **1901,** Juni). Die systematische Durchforschung der mono-, di-, tri- und tetraalkylierten Ammoniumsalze mit den Anionen Cl′, Br′, J′ usw. in den Halogenkohlenwasserstoffen (Chloroform, CH_2Cl_2, CCl_4 usw.) ergab die regelmässige Wiederkehr dieser Differenzierung (Walden, Bull. Acad. Sci., **1912,** 305, 1055; **1913,** 922; **1915,** 789, 1502). Die gleichen Scheidungen der Ammoniumsalze ergaben sich auch in Acetonlösungen (1912/13; vgl. Zeit. phys. Chem., **123,** 430, 1926).

Und so wies ich schon 1923 auf die Tatsache hin, dass in vielen nichthydroxylhaltigen Medien diese typischen binären Salze als verschieden stark anzusprechen sind, ähnlich wie wir es in wässerigen Lösungen hinsichtlich der Säuren tun (Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 88—94, 1924). Durch nachherige Präzisionsmessungen ergaben sich greifbare Zahlenwerte für diese Stärkeunterschiede, siehe Tab. 2 und 3.

Das Ergebnis muss als überraschend bezeichnet werden: in Wasser waren vorhin die verschiedenen binären Salze praktisch ganz gleichartige Elektrolyte mit übereinstimmendem Dissoziationsgrad, — in den tabellierten nichtwässerigen Lösungsmitteln (Aceton und Äthylenchlorid) treten diese gleichstarken Salze bei erheblichen Verdünnungen mit individuellen Eigenschaften entgegen, indem sie derart gegeneinander unterschieden sind, dass man sie als Elektrolyte von ganz verschiedenem chemischen Typus ansprechen könnte. Mit Bezugnahme auf diese Wirkung der Lösungsmittel kann man dem Wasser als gleichmachendem oder nivellierendem Ionisierungsmittel die oben genannten nichtwässerigen Medien als individualisierende oder differenzierende Ionisierungsmittel gegenüber stellen. Andererseits kann man die Salze nach ihrem Verhalten als Elektrolyte in starke, mittelstarke und schwache gliedern. Zu den starken Salzen gehören übereinstimmend die Jodide der Alkalimetalle und die Halogensalze, Perchlorate und Pikrate der tetraalkylierten Ammoniumbasen, zu den ausgeprägt schwachen jedoch die Chloride des Lithiums und der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen. In jeder dieser Salzgruppen bemerken wir noch den spezifischen Einfluss 1) der chemischen Natur des Anions: bei gleichbleibendem Kation steigt der Dissoziationsgrad in der Reihenfolge

$$Cl^- < Br^- < J^- < ClO_4^- = \text{Pikratanion},$$

und 2) der Komplexität des Kations R_4N^+: bei gleichbleibendem Anion steigt der Dissoziationsgrad in der Reihenfolge

$$N(CH_3)_4^+ < N(C_2H_5)_4^+ < N(C_3H_7)_4^+ < N(C_4H_9)_4^+ < N(C_5H_{11})_4^+.$$

Die chemische Konstitution (Grösse, Zahl und Art der Substituenten u. a.) der Ammoniumionen äussert sich auch darin, dass isomere Ionen eine verschiedene Beweglichkeit haben (in den Alkoholen, Ketonen, in Acetonitril, Nitromethan) und zwar nimmt die Beweglichkeit ab in der Reihenfolge

$$N(CH_3)_4^+ > NH_2(C_2H_5)_2^+ > NH_3(C_4H_9)^+$$

(Walden u. Birr, Zeit. phys. Chem., A, **144,** 312, 1929; **163,** 335, 1933). Die konstitutive, von der chemischen Natur des Lösungsmittels beeinflusste, Wirkung soll durch die Tabelle 4 veranschaulicht werden, wobei für eine gegebene Zahl von typischen Salzen vier verschieden konstituierte Ionisierungsmittel, aber mit nahezu den gleichen Dielektrizitätskonstanten ε, gewählt sind.

TABELLE 2

Lösungsmittel Aceton, $t = 25°$. Verdünnung $v = 2000$ l. Dissoziationsgrad $\alpha_{2000} = \frac{\lambda_{2000}}{\lambda_\infty}$

		$N(C_2H_5)_4^+$							
	NaJ(KJ)	Pikrat$^-$	ClO_4^-	J^-	Cl^-	LiCl	Li-Pikrat	$H_2N(C_2H_5)_2$-Pikr.	$H_2N(C_2H_5)_2Cl$	$AgNO_3$
$\alpha_{2000} =$	0.882	0.879 >	0.876 >	0.852 >	0.827	0.194	0.723	0.759	0.100	$\leqslant$ 0.13

(Walden, Ulich & Busch, Zeit. phys. Chem., **123**, 452, 1926; s. a. **153**, 30, 1921)

TABELLE 3

Lösungsmittel Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$, $t = 25°$, $v = 10\,000$ l

Anion der Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3O^-$	$H_2N(C_2H_5)_2^+$	$HN(C_2H_5)_3^+$	$N(CH_3)_4^+$	$N(C_2H_5)_4^+$	$N(C_3H_7)_4^+$	$N(iso\text{-}C_5H_{11})_4^+$
	$\alpha_{10000} = 0.011$	< 0.037	< 0.441	< 0.687	< 0.733	< 0.760

Kation $N(C_2H_5)_4^+$	Cl^-	J^-	ClO_4^-	Pikrins.$^-$
	$\alpha_{10000} = 0.535$	< 0.553	< 0.600	< 0.687

Kation $H_2N(C_2H_5)_2^+$	Cl^-	Pikrins.$^-$
	$\alpha_{10000} \geqslant 0$	~ 0.011

(Walden und Busch, Zeit. phys. Chem., A, **140**, 107, 1929)

TABELLE

Salze — Lösungsmittel $t = 25°$ — Verdünnung $v = 2000$ l — $a = \frac{\lambda_{2000}}{\lambda_\infty}$

Salze	Methanol[1] CH_3OH, $\varepsilon = 31\,(34)$	Acetonitril[2] CH_3CN, $\varepsilon = 36.7$	Nitrobenzol[3] $C_6H_5NO_2$, $\varepsilon = 34.5$	Nitromethan[4] $v = 1000$ CH_3NO_2, $\varepsilon = 37\,(39)$
1. KJ . . . . . $a =$	0.948	0.950	(unlösl.)	0.921
	$a_{th.} = 248$ . . . gef. 260	$a_{th.} = 368$ . . . gef. 430	— —	$a_{th.} = 202$ . . gef. 304
2. $N(C_2H_5)_4J$ . . . . . $a =$	0.941	0.951	0.935	0.940
	$a_{th.} = 256$ . . . gef. 340	$a_{th.} = 368$ . . . gef. 390	$a_{th.} = 73.6$ . . . gef. 105	$a_{th.} = 195$ . . . gef. 210
3. $N(C_2H_5)_4 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$ $a =$	0.945	0.949	0.945	0.936
	$a_{th.} = 242$ . . . gef. 307	$a_{th.} = 351$ . . gef. 373	$a_{th.} = 69$ . . . gef. 79.4	$a_{th.} = 183$ . . gef. 190
4. K-Pikrat . . . . . $a =$	(0.94)	0.918	0.71	—
	— —	$a_{th.} = 351$ . . . gef. 620	$a_{th.} = 71$ . . . gef. 480	—
5. Na-Pikrat . . . . . $a =$	0.938	0.877	0.20	0.339
	$a_{th.} = 229$ . . . gef. 257	$a_{th.} = 339$ . . . gef. 700	$a_{th.} = 69$ . . . gef. 2240	$a_{th.} = 189$ . . gef. 3550
5a. $NaClO_4$ . . . . . $a =$	0.948	—	—	$\frac{108.7}{124} = 0.877$ H
	$a_{th.} = 244$ . . . gef. 258			$a_{th.} = 204$ . . . gef. 544
6. Li-Pikrat . . . . . $a =$	0.945 (LiCl)	0.724	0.024	0.25
	$a_{th.} = 228$ . . . gef. 224	$a_{th.} = 331$ . . . gef. 1680	$a_{th.} = 74$ . . . gef. 4000	$a_{th.} = 187$ . . . gef. 4280
6a. $LiClO_4$ . . . . . $a =$	0.944	—	—	0.786 H
	$a_{th.} = 249$ . . . gef. 290	— —	— —	$a_{th.} = 200$ . . . gef. 786
7. $H_2N(C_2H_5)_2$-Pikrat . . $a =$	$\frac{100.9}{108} = 0.934$	0.901	0.42	0.649
	$a_{th.} = 242$ . . . gef. 317	$a_{th.} = 359$ . . . gef. 930	$a_{th.} = 72$ . . . gef. 1220	$a_{th.} = 188$ . . . gef. 1140
8. $H_2N(C_2H_5)_2Cl$ . . . . . $a =$	0.928	0.308	0.028	0.172
	$a_{th.} = 242$ . . . gef. 349	$a_{th.} = 365$ . . . gef. 8100	$a_{th.} = 83$ . . . gef. 3500	$a_{th.} = 185$ . . . gef. 5000
9. $N(C_2H_5)_4Cl$ . . . . . $a =$	0.942	0.941	0.943	0.936
	$a_{th.} = 247$ . . . gef. 296	$a_{th.} = 359$ . . . gef. 480	$a_{th.} = 72$ . . . gef. 90	$a_{th.} = 180$ . . . gef. 193
10. $N(C_2H_5)_4ClO_4$ . . . . . $a =$	0.926 H	0.948	0.944	0.939
	$a_{th.} = 262$ . . gef. 440	$a_{th.} = 371$ . . . gef. 460	$a_{th.} = 73.6$ . . . gef. 94	$a_{th.} = 196$ . . . gef. 223
11. $AgClO_4$ . . . . . $a =$	0.949 H	0.932	0.855 H	0.941 H
	$a_{th.} = 253$ . . . gef. 277	$a_{th.} = 369$ . . . gef. 560	$a_{th.} = 74$ . . . gef. 240	$a_{th.} = 204$ . . . gef. 217
12. Ag-Pikrat . . . . . $a =$	(0.94)	0.951	0.22	—
	— —	$a_{th.} = 350$ . . . gef. 340	$a_{th.} = 70$ . . . gef. 2300	— —

[1] Hartley u. Mitarb., Proc. R. Soc. A, **109**, 358 (1925), 132, 427 (1931). [2] Walden u. Birr, Zeit. phys. Chem., A, **144**, 269. 1929. [3] Walden u. Birr, Zeit. phys. Chem., A, **163**, 281 1933. [4] Walden u. Birr, Zeit. phys. Chem., A, **163**, 263, 1933; Hartley u. Mitarb., Journ. Chem. Soc., **1931**, 199.

IV. Unstimmigkeit der theoretisch geforderten α-Werte mit den experimentell gefundenen α-Werten; die grosse Streuung der klassischen Dissoziationsgrade je nach der chemischen Konstitution von Salz und Solvens

Betrachten wir nun zuerst die α-Werte, indem wir die experimentell ermittelten ($\alpha_{gef.}$) den theoretisch geforderten ($\alpha_{th.}$) gegenüberstellen. Am nächsten stehen beide Zahlenwerte in dem wasserähnlichen Medium Methylalkohol, während in den drei anderen Lösungsmitteln augenscheinlich die Theorie versagt, indem konstitutive Einflüsse von Lösungsmittel und gelöstem Salz mitwirken[1] und die α-Werte spezifisch beeinflussen. Die moderne Theorie zieht vom Lösungs- bzw. Ionisierungsmittel nur die beiden charakteristischen physikalischen Eigenschaften in Betracht: die Dielektrizitätskonstante ε und die Viskosität η,—diesen kommt für bestimmte Salze in allen Lösungsmitteln (vgl. 1, 2, 3, 9, 10) die entscheidende Rolle zu, und die gefundenen α-Werte stimmen grössenordnungsmässig mit den theoretisch geforderten $\alpha_{th.}$-Werten überein. Bei dieser Gruppe von Salzen spielt demnach die chemische Natur der Solvensmoleküle keinen nennenswerten Einfluss. Die Anionen dieser Salzgruppe sind: J^-, Cl^-, ClO_4^- und Pikrinsäureion, als Kationen haben wir z. B. K^+, $N(C_2H_5)_4^+$. Wählen wir — statt dieser Kationen — das relativ grosse Diäthylammoniumion $H_2N(C_2H_5)_2^+$ und das kleine Li^+-Ion, und kombinieren wir dieselben etwa mit dem Cl^-- und dem Pi^--Ion, so erhalten wir Elektrolyte von einem ganz individuellen Verhalten je nach dem Lösungsmittel. Nehmen wir eine totale Dissoziation mit freien Ionen bei allen Salzen an, so haben wir z. B. in Acetonitril als nahezu normal ($\alpha_{th.} \sim \alpha_{gef.}$):

$N(C_2H_5)_4^+ \ldots Cl^-$; $\alpha_{th.} = 369$, $\alpha_{gef.} = 480$; $N(C_2H_5)_4^+ \ldots Pi^-$; $\alpha_{th.} = 351$, $\alpha_{gef.} = 373$; noch dann $H_2N(C_2H_5)_2^+ \ldots Pi^-$ $\alpha_{th.} = 359$, $\alpha_{gef.} = 930$;

als anormal aber:

$$H_2N(C_2H_5)_2 \cdot Cl \quad \text{mit} \quad \alpha_{th.} = 365 \quad \text{gegenüber} \quad \alpha_{gef.} = 8100.$$

Das Verhalten spricht nicht für eine totale Dissoziation, auch nicht für die einfachen freien Ionen $H_2N(C_2H_5)_2^+$ und Cl^-, sondern erinnert eher an unvollständig dissoziierende Elektrolytmolekeln oder Molekularkomplexe.

Das gleiche Bild wie die Streuung der α-Werte ergibt uns auch die Betrachtung der klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ der tabellierten Salze in den vier Lösungsmitteln. Erstens, in Methylalkohol wiesen alle 14 Salze trotz der Verschiedenheit der Grösse und chemischen Natur der Kationen und Anionen praktisch den gleichen Dissoziationsgrad $\alpha_{2000} = \mathbf{0.94}$ auf,— den Methylalkohol können wir also zusammen mit dem Wasser in die Klasse

[1] Walden, Zeit. phys. Chem., A, **148**, 59 (1930).

der gleichmachenden oder nivellierenden Ionisierungsmittel einreihen; zweitens, die grösste Streuung der α-Werte finden wir in Nitrobenzol, das eine Nitrogruppe zusammen mit einem aromatischen Rest enthält, es stellt — ähnlich dem vorhin tabellierten Aceton und Äthylenchlorid — ein typisches individualisierendes oder differenzierendes Ionisierungsmittel für die binären Salze dar; drittens, Acetonitril mit dem Cyanrest nimmt eine Mittelstellung ein, indem es zu den schwächer differenzierenden Medien gehört; viertens, von gleicher Stärke in allen Lösungsmitteln (entsprechend den nahezu gleichen ε-Werten derselben) erweisen sich Jodkalium, das Jodid, Chlorid, Perchlorat und Pikrat des tetraalkylierten Ammoniums, die übereinstimmend als „starke" Salze ($\alpha \sim 0.94$) auftreten, während die grösste Differenzierung der „Stärke" mit den Salzen des Lithiums (teilweise auch des Na und K, sowie des Silbers) und der unvollständig alkylierten Ammoniumbasen ursächlich verbunden zu sein scheint (vgl. 6, 8 und 12, bzw. 4, 5 und 7). Hierbei ist hervorzuheben, dass z. B. in diesen differenzierenden Lösungsmitteln Acetonitril, Nitromethan und Nitrobenzol eine Reihe der als schwach sich heraushebenden Salze an der Hand des Massenwirkungsgesetzes eine Dissoziationskonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ ergeben, bzw. ein Verhalten zeigen, wie es für die unvollständig dissoziierten schwachen Elektrolyte in Wasser als charakteristisch gilt. Beispiele sind: in Acetonitril die Chloride der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen (Walden, Zeit. phys. Chem., A, **148,** 54, 1930), in Nitromethan die Bromide dieser Basen und die Pikrate von Lithium und Natrium (Walden, Zeit. phys. Chem., A, **162,** 12 und 15, 1932), in Nitrobenzol das Chlorid und Pikrat des Diäthylammoniums, sowie Natriumpikrat (u. a. O.). Formal könnte man daher die Dissoziationsgleichung für diese „schwachen" Salze schreiben: $(MX) \rightleftarrows M^+ + X^-$, wobei (MX) den unvollständig dissoziierten, bzw. mit fortschreitender Verdünnung sich aufspaltenden, solvatisierten Komplex symbolisieren soll. Da der untersuchte Verdünnungsbereich zwischen $v = 300$—500 bis 10 000 bzw. 30 000 l lag, so kann man diese Lösungen als „verdünnte" betrachten. Nach der modernen Dissoziationstheorie sind aber diese starken Salze in verdünnten Lösungen als total dissoziiert anzunehmen. Bekanntlich hat N. Bjerrum (1926) für Ionen entgegengesetzter Ladung, die in einem gewissen kleinen Abstand beieinander stehen, „assoziierte Ionenpaare" angenommen, die nicht mit den „undissoziierten Molekülen" identisch sind, sondern nur durch Coulombsche Kräfte zusammengehalten werden und bei den Leitfähigkeitsmessungen sich den undissoziierten Molekülen ähnlich verhalten.[1]

[1] Diese „assoziierten Ionenpaare" verhalten sich den Überführungsmessungen gegenüber ebenso wie unvollständig dissoziierende Moleküle. Insbesondere ist für die Lithiumhalogenide, z. B. LiCl in Aceton, nachgewiesen worden, dass bei $v = 20$ die Überführungszahl des Chlorions $n_{Cl} = 1.45$ beträgt (Sserkov, Zeit. phys. Chem., **73,** 566, 1910, vergl. a. Birkenstock, Zeit. phys. Chem., A, **138,** 432, 1928).

Wie nun seinerzeit Hittorf für die wässerige Lösung von Cadmiumjodid eine Stufendissoziation und Komplexionenbildung annahm, z. B. $(CdJ_2)_2 \rightarrow Cd^{++} + CdJ_4^{--}$ usw., so

Dieses Verhalten wird gelegentlich mit der Grösse der Ionenradien, mit der Stabilität der Ion-Solvens-Komplexe, mit den Dipolmomenten μ der Solvensmolekeln, sowie mit den geringeren Dielektrizitätskonstanten ε der Lösungsmittel selbst verknüpft. Betrachten wir die folgenden Medien:

	CH_3CN	CH_3NO_2	$C_6H_5NO_2$
Diel.-Konst. $\varepsilon =$	36.7	37 (39)	34.5
Dipolmoment $\mu \times 10^{18} =$	3.94	3.78	3.8—3.9

Diese grundlegenden physikalischen Eigenschaften der drei Medien sind praktisch nahezu übereinstimmend. Weitestgehend und übereinstimmend dissoziiert sind in ihnen die binären Salze, welche z. B die Ionen $N(C_2H_5)_4^+$, Cl^-, Pi^- und ClO_4^- enthalten. Kombinieren wir etwa in Acetonitril das Pikration mit dem Kation $H_2N(C_2H_5)_2^+$, so resultiert nahezu das normale $\alpha = 0.901$; dasselbe Kation mit Cl^- kombiniert gibt aber $\alpha = 0.309$. Man prüfe auch das Verhalten dieser Salze in Nitrobenzol und vergleiche die Lithium-, Natrium- und Silbersalze in den genannten drei Medien. In den differenzierenden Medien, insbesondere in dem Nitrobenzol (mit der negativen Nitro- und Phenylgruppe), erkennen wir unschwer wie die „Stärke" (gemessen durch die α-Werte) dieser genannten Salze, von deren chemischer Zusammensetzung abhängt bzw. wie die typischen „starken" Alkalisalze je nach der Natur des Anions mittelstark oder ganz schwach werden können, oder umgekehrt, wie die gewöhnlich stark dissoziierten Pikrate als Lithium-, Natrium- oder Silberpikrate zu ganz schwachen Elektrolyten sich umbilden können, je nach der chemischen Natur des Lösungsmittels. Die starken tetraalkylierten Ammoniumsalze sind praktisch wenig empfindlich gegen die chemische Natur der Elemente und Gruppen des Lösungsmittels, falls nur die Dielektrizitätskonstante ε erhebliche Werte aufweist (vgl. die Tabelle 4): das Anion kann Cl^-, Br^-, J^-, ClO_4^- oder $C_6H_2(NO_2)_3O^-$ sein.

V. Einfluss der chemischen Konstitution der Lösungsmittel auf den Dissoziationsgrad der Salze

Wenn wir zum Vergleich diejenigen Verdünnungen v wählen, bei welchen etwa das starke Salz Tetra-(iso)-amylammoniumpikrat $N(C_5H_{11})_4Pi$ in den zu betrachtenden Lösungsmitteln nahezu den gleichen Dissoziationsgrad

liegt auch für Lithiumchlorid (und die anderen schwachen Alkalisalze. bzw. Chloride der unvollständig alkylierten Ammoniumbasen) die Annahme solcher undissoziierter und komplexer Moleküle nahe, die bei der Dissoziation Komplexanionen bilden:

$$(LiCl)_x \rightarrow Li^+ + (Li_{x-1}Cl_x)^- \rightarrow Li^+ + Li^+ + (Li_{x-2} \cdot Cl_x)^{--} \rightarrow xLi^+ + xCl^-.$$

Dass auch die krioskopisch und ebullioskopisch ermittelten Molekulargrössen für die verschieden alkylierten Ammoniumsalze eine ganz individuelle Assoziationstendenz, bzw. polymere Moleküle ergeben, ist wiederholt gezeigt worden (vgl. z. B. Walden, Zeit. phys. Chem., **55**, 281 (1906), **94**, 295 (1920); Bull. Acad. Sci., St. Pétersb., **1901, 1913, 1914, 1915;** s. a. mein Buch: Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln, Dresden u. Leipzig, 1923.

$a = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ hat, so erhalten wir die nachstehende Tabelle über die wechselseitige Beeinflussung der chemischen Elemente und Gruppen zwischen Solvens u. Elektrolyt:

TABELLE 5

Solvens	Verdünn. v (t=25°)	$N(C_5H_{11})_4Pi$ od. $N(C_2H_5)_4Pi$	$N(C_2H_5)_4Cl$	$NH_2(C_2H_5)_2Pi$	$NH_2(C_2H_5)_2Cl$
Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$, $\varepsilon = 10$	40 000 l	**0.871**	0.721	> 0.02	⩾ 0
Nitrobenzol $C_6H_5(O_2N)$ $\varepsilon = 34.5$	435	$\left(\frac{27.97}{31.9} = \mathbf{0.877}\right)$	$\frac{30.1}{34.45} = 0.874$	$\frac{8.43}{35.4} = 0.238$	$\frac{0.53}{38} = 0.015$
Anilin $C_6H_5(NH_2)$ $\varepsilon = 7.2$	165 000	$\frac{11.35}{13.1} = \mathbf{0.867}$	—	$\frac{5.5}{14.3} = 0.38$	ca 0.1 (v=50.000)
Phenol $C_6H_5(OH)$ $\varepsilon = 11.8$ (bis 14) $t = 50°$	10 000	$\frac{14.9}{17.15} = \mathbf{0.869}$	$\frac{14.05}{17.8} = 0.789$	$\frac{8.908}{18.3} = 0.486$	$\frac{6.15}{18.9} = 0.325$
Pyridin C_5H_5N $\varepsilon = 12.5$	10 000	$\frac{49.3}{56.45} = \mathbf{0.873}$	$\frac{64.3}{85.0} = 0.756$	$\frac{44.9}{60.8} = 0.739$	$\frac{5.25}{74} = 0.071(?)$

An dem Verhalten des dialkylierten Ammoniumpikrats können wir am anschaulichsten den Einfluss der negativen und basischen Konstituenten des Lösungsmittels verfolgen: vom negativen Chlor des Äthylenchlorids zur negativen Nitrogruppe (gebunden an das negative Phenylradikal) zum basischen Aminorest des Anilins (geschwächt durch den Einfluss des Phenylrestes) zur stark nivellierenden Hydroxylgruppe des Phenols (gedämpft durch den Phenylrest) bis zum basischen Pyridinkomplex beobachten wir eine Zunahme des Dissoziationsgrades von $\alpha \sim 0.02$ bis 0.739. Beachtet man, dass die aromatischen Nitrokohlenwassertoffe infolge der Anhäufung der negativen Nitrogruppen sogar feste Molekularverbindungen mit den basischen Aminen bilden, so kann man sich vorstellen, dass der chemische Einfluss des Lösungsmittels, etwa durch die Bildung von intermediären Komplexen mit den Elektrolytmolekülen bzw. von Solvaten oder Solvathüllen der Ionen sich am ehesten im Falle der Anwesenheit von solchen basischen Gruppen in den Solvensmolekülen äussern wird: diese werden den ausgeprägt negativen Gruppen der Elektrolytenmoleküle sich grösstmöglich nähern und infolgedessen chemische Valenzänderungen bzw. Elektronenumgruppierungen und ebenso eine Loslösung der Ionen befördern. Diesen Einfluss der basischen Funktionen des Lösungsmittels auf neutrale Salze mit stark negativen Ionen könnte man auch mit der eigenartigen Tatsache in Verbindung bringen, dass z. B. Pikrate, Perchlorate, Iodide der tetraalkylierten Ammoniumsalze in Pyridin, Anilin u. Hydrazin zu grosse λ_∞-Werte liefen, bzw. dass das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta$ über die

in Aceton, Alkohol, Acetonitril, Nitromethan erhaltenen (konstanten) Werte hinausgeht [Walden u. Mitarb., Zeit. phys. Chem., A, **160,** 359 (1932), **165,** 22, 269 (1933)]. Dass umgekehrt Lösungsmittel mit negativen Gruppen, z. B. Nitrobenzol, sogar mit tertiären Aminen infolge chemischer lockerer Wechselwirkung elektrolytische Lösungen geben, konnte ebenfalls experimentell gezeigt werden [Walden und Birr, Zeit. phys. Chem., A, **163,** 288 (1933)].

Folgerichtig müsste nun bei einer Häufung der negativen Gruppen (z. B. durch Phenylreste, aromatische Ringe) in den Lösungsmitteln die Bildung der ebenfalls mit negativen Gruppen stark beladenen Anionen des Salzes verzögert werden. Die folgende Übersicht der Ketone (mit nahezu gleichen ε- und Dipolwerten) zeigt das erwartete Verhalten in dem Diäthylammonium-Pikrat; bemerkenswert ist die enorme Schwächung des $H_2N(C_2H_5)_2Cl$ (Tab. 6).

TABELLE 6

	Diel. Konst. ε	$\mu \times 10^{18}$	Verdünnung v	$N(C_2H_5)_4Pi$ a_v	$N(C_2H_5)_4Cl$ a_v	$H_2N(C_2H_5)_2Pi$ a_v	$H_2N(C_2H_5)_2Cl$ a_v
Aceton CH_3COCH_3	21	2.7	6 300 l	0.933	0.898	0.859	0.15
Methyläthylketon $CH_3COC_2H_5$	18	2.8	10 000	0.928	0.769	0.754	0.094
Methylphenylketon $CH_3COC_6H_5$	18	2.8	10 000	0.952	0.915 (?)	0.732	0.045
Cyklohexanon	18	3.0	10 000	0.936	0.725	0.660	~0.1

VI. Abnorme Elektrolyte und chemische Gegensätzlichkeit als Ursache der Elektrolytbildung

Wiederum erkennen wir, dass in diesen grossen Verdünnungsgebieten neben den physikalischen (elektrostatischen) Faktoren noch andere mitwirken, die wir als chemische bezeichnen möchten, da sie 1) von der chemischen Natur der Kationen und Anionen des Salzes, sowie 2) von der chemischen Natur der Gruppen des Lösungsmittels (ob basisch oder sauermachend, ob mit Restvalenzen begabt usw.) abhängen. Schon vor längerer Zeit habe ich an einzelnen Beispielen diese auf eine wechselseitige chemische Anregung zurückzuführenden Elektrolytbildungen behandelt (z. B. in dem Lösungsmittel SO_2, das mit indifferenten Stoffen unter Farbänderung lockere

Elektrolytkomplexe bildet, beispielshalber mit Dimethylpyron, Triphenylcarbinol, Triarylmethyl, Chinolin u. a., vgl. Zeit. anorg. Chem. **23,** 376 (1900); Bull. Acad. Sci., St. Pétersb., Juni 1901; Ber. D. Chem. Ges., **34,** 4194 (1901), **35,** 2022 (1902); Zeit. phys. Chem., **43,** 385 (1903). Auf diesen chemischen Faktor habe ich nachher (Trans. of the Faraday Soc., VI, I Part 1910, S. 6 ff.) hingewiesen, indem ich die Frage bejahte: „Ist es nicht möglich und wahrscheinlich, dass ein Stoff, der an sich kein elektrolytischer Leiter im flüssigen Zustande ist, ein solcher im gelösten Zustande wird, wenn zwischen ihm und den Lösungsmitteln ein chemischer Gegensatz existiert?" Und weiterhin habe ich 1923 ganz allgemein für die Wasserstoffverbindungen („Säuren", „Basen", „Amine") HX, H_2Y, H_3Z und die neutralen indifferenten Verbindungen den Satz aufgestellt, dass sie alle als Krypto- oder Pseudoelektrolyte zu kennzeichnen sind, „die erst durch eine entsprechende (chemische und physikalische) Wechselwirkung mit dem ansprechenden Lösungsmittel zum Elektrolyten werden" (Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 219, 1923/24).

Diese Überlegungen führten mich seinerzeit zur Einführung der Bezeichnung „abnorme Elektrolyte" (Walden, Zeit. phys. Chem., **43,** 386, 1903) und zur Aufstellung eines Ionisationsgleichgewichts, bei welchem das gelöste (tertiäre) Amin, z. B. Chinolin oder das Triarylmethyl, Elektronen abgibt, die von den Molekülen des (negativen) Lösungsmittels übernommen werden, z. B.

bei tertiären Basen: $2RN + SO_2 \rightleftarrows 2[RN^+ \ominus \ldots SO_2] \rightleftarrows 2RN^+ + SO^{2}\ominus$, bzw.

Triphenylmethyl: $(C_6H_5)_3C + SO_2 \leftrightarrows (C_6H_5)_3C^{++} + SO_2^{--}$ oder $2(C_6H_5)_3C + SO_2 \rightarrow 2(C_6H_5)_3C^+ + SO_2^{--}$

ähnlich mit Metallen: $2K + Cl_2 \rightleftarrows (2K^+ + 2Cl^-)$.

Mittlerweile ist diese Klasse der „abnormen" (auf intermediärer Bildung von lockeren Verbindungen beruhenden) Elektrolyte ganz erheblich vertieft und erweitert worden. Wir erinnern nur an die eigenartigen Verhältnisse, die W. Plotnikow (1904 ff.) in flüssigem Brom als Lösungsmittel aufgefunden und untersucht hat (Zeit. phys. Chem., **48,** 220, 1904; s. a. **57,** 202, 1906; **84,** 365, 1913), an die sich die Untersuchungen von W. Finkelstein (1926 ff.), Bruns (1925) angeschlossen haben: die Existenz der Phosphorkationen P^{5+}, der Jodkationen J^+ und J^{3+} (von mir 1903 angenommen) konnte nachgewiesen werden. Das kationische Jod konnten auch Fichter und Stern (1928), Carlsohn (1932), Birr (1933) bestätigen.

Als ein Ionisierungsmittel für freie Alkalimetalle erwies sich flüssiges Ammoniak NH_3: Franklin und Kraus (Amer. Chem. Journ., **23,** 277, 1900, **24,** 83, 1900; Zeit. phys. Chem., **69,** 298, 1909) entdeckten, dass neben der Reaktion

$$2Na + 2HNH_2 = 2NaNH_2 + H_2, \quad \text{ferner} \quad NaNH_2 \rightleftarrows Na^+ + NH_2^-,$$

in den tiefblaugefärbten Lösungen noch das Gleichgewicht herrscht:

$$Na + [NH_3] \rightleftarrows Na^+ + \ominus [NH_3] \quad (\ominus = \text{Elektron})$$

[Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **29,** 1557 (1907), **30,** 633, 1157, 1323 (1908), **36,** 864 (1914), **43,** 749, 2329, 2529 (1921), **44,** 1216, 1941 (1922)]. Weiterhin beobachteten Franklin u. Kraus, dass z. B. auch aromatische Nitroverbindungen mehr oder weniger leitende gefärbte Lösungen in Ammoniak liefern (s. a. Field, Garner u. Smith, Journ. Chem. Soc., **127,** 1230, 1925; Garner u. Gillbe ib. **1928,** 2893). Geht man von dem „basischen" Solvens Ammoniak zu den „sauren" Lösungsmitteln, den flüssigen Halogenwasserstoffen HX über, so gelangt man zu neuen Klassen von „abnormen" Elektrolyten, d. h. zu Alkoholen, Äthern, Estern, Ketonen, allgemein zu den organischen Nichtelektrolyten mit HO—, $CO<$ und $O<$ -Gruppen. Die älteren Untersuchungen von Steele, McIntosh und Archibald (1905 ff.) an HCl, HBr und HJ sind neuerdings von Fredenhagen u. Mitarb. durch die Untersuchungen in flüssigem Fluorwasserstoff $(HF)_x$ grundsätzlich erweitert worden: der Wasserstoff der Lösungsmittelmoleküle geht als Proton H^+ zu den (organischen, basisch wirkenden) gelösten Verbindungen hinüber, z. B.

$$ROH + [HF] = ROH_2F = ROH_2^+ + F^-, \text{ oder}$$

$$CH_3COOH + [HF] = CH_3COOH_2^+ + F^-, \text{ oder auch}$$

$$NO_2 \cdot OH + 2HF = N(OH)_3^{++} + 2F^-, \text{ bzw. } KNO_3 + 2HF = K^+ + NO_3H_2^+ + 2F^-.$$

Die Lösungen sind sehr gute Stromleiter (Fredenhagen u. Cadenbusch, Zeit. phys. Chem., A, **146,** 245, 1930, **164,** 176, 1933; s. a. Zeit. anorg. u. allgem. Chem., **186,** 28, 1930).

Ähnliche Gleichgewichte hatte bereits Hantzsch (1908) in der reinen Schwefelsäure als Ionisierungsmittel für Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren, Äther u. a. entwickelt, z. B.

$$CH_3OH + [H_2SO_4] \rightarrow (CH_3OH \cdot H_2SO_4) \rightarrow \left(HO\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \right)^+ + (\overline{H}SO_4), \text{ oder}$$

$$CH_3COOH + [H_2SO_4] \rightarrow (CH_3COOH \cdot H_2SO_4) \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OH_2^+ + (H\overline{S}O_4),$$

oder auch Salpetersäure $NO_2OH + 2[H_2SO_4] \rightarrow N(OH)_3^{++} + 2(\overline{H}SO_4)$.

(A. Hantzsch, Zeit. phys. Chem., **61,** 296, 1908; s. a. Ber. d. chem. Ges., **58,** 941, 1925, **61,** 1328, 1328).

Die ebengeschilderten Ionisationsvorgänge in den Halogenwasserstoffen HX, sowie in der Schwefelsäure H_2SO_4 stellen augenscheinlich die Umkehrung der in Wasser als Solvens verlaufenden Ionenspaltung der Säuren dar, z. B. in Fluorwasserstoff als Solvens [HF]: das Proton H^+ geht vom Solvens aus,

$$[HF] + CH_3COOH \rightarrow F^- + CH_3COOH \cdot H^+,$$

in Wasser als Solvens $[H_2O]$: das Proton entstammt dem Gelösten,

$$[H_2O] + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + OH_2 \cdot H^+.$$

Ähnlich dem Wasser wirken die Alkohole u. a., und ähnlich HF und H_2SO_4 werden wohl auch Phosphorsäure H_3PO_4 und Salpetersäure HNO_3 als Lösungsmittel wirken.

Erwähnenswert ist die Tatsache, dass in der Schwefelsäure und im flüssigen Fluorwasserstoff — trotz ihrer sehr grossen Dielektrizitätskonstanten ($\varepsilon > 90$) — weder die Pikrinsäure, noch die Trichloressigsäure eine messbare Ionenspaltung geben, trotzdem sie beide in Wasser zu den stärksten Säuren gehören. Beide Verbindungen sind im ungelösten Zustande Nichtleiter (vgl. S. 493) und sie werden vorzügliche Elektrolyte, wenn sie ein Proton abstossen und an basische Lösungsgenossen abgeben können. Sie sind beide mit negativen Elementen (CCl_3COOH) oder negativen Gruppen ($C_6H_2(NO_2)_3OH$) überladen, und ihnen stehen gegenüber die ebenfalls mit stark negativen Elementen ausgestatteten Lösungsmitteln HF und H_2SO_4: eine chemische Gegensätzlichkeit oder Wechselwirkung ist hier erschwert, daher eine Elektrolytbildung praktisch nicht vorhanden. Das Proton aus beiden Lösungsmitteln wird infolge der negativen Natur der beiden Säuren nicht angenommen und an deren Stelle verbinden sich die beiden negativen Lösungsmittelmoleküle auch nicht mit den Protonen, die von CCl_3COOH und $C_6H_2(NO_2)_3OH$ unter anderen Umständen abgegeben werden.

Zu den „abnormen" Elektrolyten, bzw. zu den Salzen eines „anomalen" Typus gehören auch die von E. Weitz entdeckten Perchlorate tertiärer aromatischer Amine [E. Weitz u. Mitarb., Ber. D. Chem. Ges., **59,** 2307 (1926), **60,** 545 und 1203 (1927)]:

$$\underset{\text{Tri-p-tolyl-aminium-perchlorat}}{(C_7H_7)_3N\cdot ClO_4} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Tetra-p-tolyl-hydraziium-perchlorat}}{(C_7H_7)_2N\cdot N(C_7H_7)_2\cdot ClO_4}.$$

Die salzartigen Verbindungen mit vierwertigem Stickstoff entstehen aus den freien tertiären Aminen und dem Rest der Perchlorsäure $(ClO_4)_2$:

$$2(C_7H_7)_3N + (ClO_4)_2 = 2(C_7H_7)_3NClO_4 = 2(C_7H_7)_3N^+ + 2ClO_4^- \;\Big\|\; 2[(C_7H_7)_2N\cdot N(C_7H_7)_2] + (ClO_4)_2 = 2[(C_7H_7)_2N]_2ClO_4 = 2[(C_7H_7)_2N]_2^{+} + 2ClO_4^-.$$

Dass wir in diesen tiefgefärbten Verbindungen mit typischen starken binären Elektrolyten zu tun haben, konnte durch genaue Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol- und Benzonitrillösungen nachgewiesen werden, so z. B. verhielt sich Tritolylaminiumperchlorat $(C_7H_7)_3\overset{IV}{N}\cdot ClO_4$ ganz analog dem Tetraäthylammoniumperchlorat und -jodid $\overset{V}{N}(C_2H_5)_4\cdot ClO_4$ und $\overset{V}{N}(C_2H_5)_4J$. Bei den Überführungsmessungen wanderte das farbige Ion $[(C_7H_7)_3N]$ zur Kathode (Walden u. Birr, Zeit. phys. Chem., A, **168,** 707, 1934).

Die Bildungsweise dieser Aminium- und Hydraziniumperchlorate und der typische Salzcharakter derselben sind von grundsätzlicher Bedeutung für die Zulässigkeit der obengegebenen Deutung, nach welcher z. B. die tertiären Amine oder Triarylmethyle in flüssigem Schwefeldioxyd durch Elektronenabgabe Elektrolytlösungen bilden können: hier wie dort ist es das Amin (bzw.

freie Radikal), das als Elektronendonor wirkt, wobei in dem einen Fall der stark negative Komplex $(ClO_4)_2$, in dem anderen Fall das negative SO_2 als Akzeptor für die abgegebenen Elektronen auftritt, — die „Stärke" (oder Haftfestigkeit) des Perchloratrestes führt zu den festen (wenig beständigen) Aminium- und Hydraziniumperchloraten, während der schwächere (leicht flüchtige) SO_2-Rest infolge der Massenwirkung des als Lösungsmittel dienenden flüssigen Schwefeldioxyds vornehmlich nur im Lösungszustande als Anion sich betätigt, z. B.

$$2(C_7H_7)_3N + (ClO_4)_2 \rightarrow 2[(C_7H_7)_3N^{+}_{\ominus} \cdot ClO_4] \rightarrow 2(C_7H_7)_3N^{+} + [ClO_4]_2{}^{2\ominus} (= 2ClO_4^{-}) \quad \text{und}$$

$$2RN + [SO_2] \rightarrow \left[\left(RN^{+}_{\ominus}\right)_2 SO_2\right] \rightarrow 2RN^{+} + SO_2{}^{2\ominus} + \underset{\text{Solvens}}{[SO_2]} \quad (\ominus = \text{Elektron}).$$

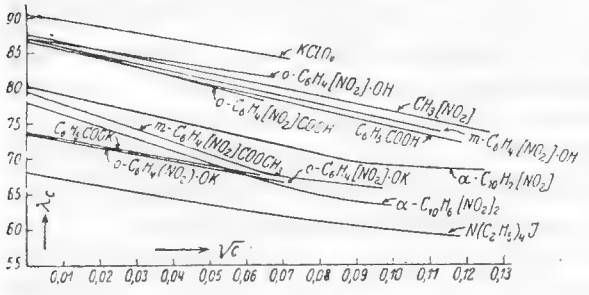


Fig. 1.

Die Umkehrung dieser Ionisationsvorgänge lässt sich auch hier denken: wenn wir z. B. statt des negativen Solvens SO_2 ein positives Medium — etwa das Diamin $H_2N \cdot NH_2$ — wählen, andererseits anstelle der schwach basischen Amine einen mit negativen Gruppen beladenen Körper (z. B. Mono-, Di-, Trinitrokohlenwasserstoffe) darin auflösen, so wäre die Möglichkeit gegeben, dass nun das Amin als Solvens die Elektronen abgibt und der gelöste Nitrokörper sie aufnimmt, d. h. dass innerhalb der Lösung, ohne Protonenbildung, der Nitrokörper säureähnliche Funktionen entfaltet, z. B. gewöhnliche Säuredissoziation in Wasser:

$$XH + [H_2O] \rightarrow X^{-} + H^{+} \cdot [H_2O],$$

Umkehrung:

$$[H_2N \cdot NH_2] + NO_2R \rightarrow [H_2N \cdot NH_2^{+}_{\ominus}] + NO_2R \rightarrow H_2N \cdot NH_2 + NO_2R\ominus.$$

Die experimentelle Prüfung[1] dieser Annahme wurde, unter Verwendung von wasserfeiem Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ als Lösungsmittel, mit Hilfe von aromatischen Mono-, Di- und Trinitroverbindungen (Benzol- und Naphtalinderivaten) durchgeführt. Die benutzten Nitrokörper sind an sich, im geschmolzenen Zustand, praktisch Nichtleiter und schwach gelblich gefärbt. Die bei $t = 0°$ in Hydrazin hergestellten verdünnten Lösungen zeichnen sich durch eine intensive Färbung aus, die je nach der Zahl und Stellung der Nitrogruppen von hellgelb bis braungelb, rot, grün, blau, violett

[1] Walden, Zeit. phys. Chem., A, **168**, 419 (1934).

sein kann. Diese gefärbten Lösungen sind nun sehr gute Elektrolyte, deren molare Leitfähigkeit bestimmt wurde; hierbei ergab sich, dass

1) ihre $\lambda - v$-Kurven (bei der Verdünnung) einen ähnlichen Verlauf besitzen, wie die typischen Salze und die in Hydrazin gelösten Carbonsäuren,

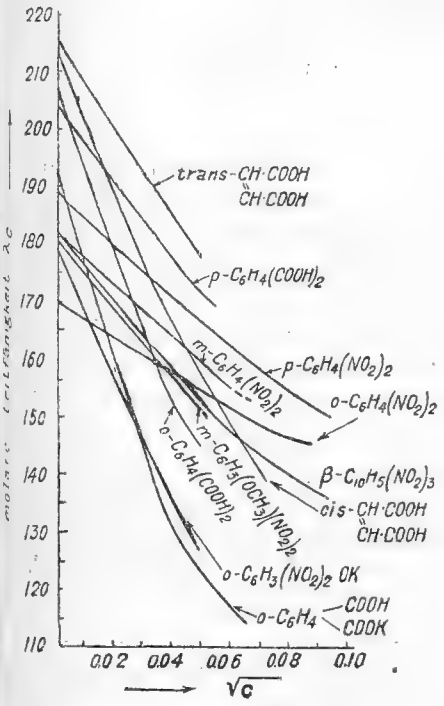


Fig. 2.

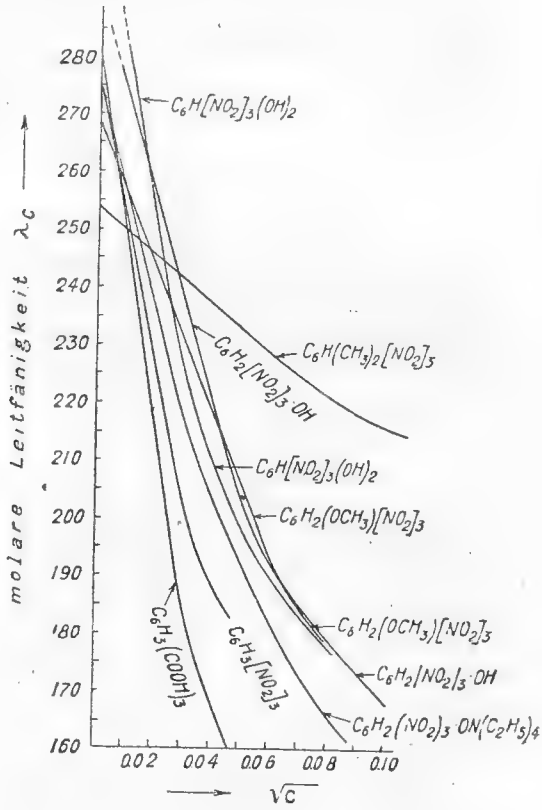


Fig. 3.

2) hier ebenfalls das Kohlrauschs'che Gesetz $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$ gibt,

3) die molaren Grenzwerte λ_∞ von Mono-, Di- und Trinitro verbindungen im allgemeinen von derselben Grössenordnung sind wie diejenigen von Mono-, bzw. Di-, bzw. Tricarbonsäuren,

4) bei der Überführungsmessung das gefärbte Ion ein Anion ist, wobei an der Kathode das farblose Kation keine Wasserstoffentbindung zeigt (also nicht $\overset{+}{H}\cdot H_2N\cdot NH_2$ ist),

5) ein Übertritt des Wasserstoffs aus dem Benzol- und Naphtalinring, in Gestalt von ein, zwei oder drei Protonen unter Bildung von Hydrazoniumionen $\overset{+}{H}\cdot H_2N\cdot NH_2$ aus strukturellen Gründen wenig wahrscheinlich, bzw. praktisch, unmöglich ist [z. B. im Falle des dreibasischen $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$],

6) die Carbonsäuren $R(COOH)_x$, wenn $x = 1$, 2 und 3 ist, stufenweise dissoziieren; das Proton liefert durch Solvatation das Hydrazoniumion

$$H^+ + [H_2N \cdot NH_2] \rightarrow \overset{+}{H_3}N \cdot NH_2,$$

und ähnlich zeigen auch die aromatischen Nitrokörper $Ar(NO_2)_x$ eine Stufendissoziation, indem sie nach und nach 1, 2 oder 3 NO_2-Gruppen mit Elektronen beladen und dementsprechend 1, 2 oder 3 Moleküle des Hydrazins als Donor in Hydraziniumionen $\overset{+}{H_2}N \cdot NH_2$ umwandeln.

Die Figuren 1, 2 und 3 geben die $\lambda - v$-Kurven der ein-, zwei- und drei-basischen Verbindungen im Hydrazin bei 0° wieder.

Die Grenzwerte λ^v_∞ betragen:

1) für die einwertigen (einbasischen) Elektrolyte	etwa	70— 90
2) für die zweiwertigen	„	170—215
3) für die dreiwertigen	„	255—280

П. И. Вальден

ЭЛЕКТРОЛИТЫ И РАСТВОРИТЕЛИ

I. Нормальные электролиты и сольво-электролиты (автоионизация и сольвоионизация)

Обычно вещества разделяются на электролиты и неэлектролиты; им противопоставляют растворители в качестве ионизаторов и изоляторов. Ясно, что эта классификация охватывает только предельные случаи; причем, как мы попытаемся показать, даже эти предельные случаи не могут быть строго выдержаны и относятся лишь к узкой области подлежащих растворению веществ и растворяющих сред.

Какие вещества являются электролитами, или, в более общей форме, при каких условиях выступают вещества в качестве электролитов?

Гитторф утверждал: „В смысле современной химии все электролиты представляют собою соли", т. е. вещества, молекулы которых обнаруживают способность обмена на другие тела сходного состава „также в виде обычных явлений избирательного химического сродства" (1859). Мы дадим более точное определение электролита: 1) нормальными (актуальными) электролитами мы назовем такие, которые сами по себе в расплавленном состоянии (автоионизация), а равно и в растворенном состоянии, обладают электропроводностью (или расщепляются на ионы); 2) потенциальными или псевдо,[1] крипто- или сольвоэлектролитами мы обозначим такие соединения, которые в расплавленном состоянии не являются проводниками, но в соответствующих растворителях (благодаря химическому или физическому воздействию) могут стать электролитами (сольво-ионизация).[2]

Типичными примерами этих двух категорий служат: 1) бинарные (в ионной решетке кристаллизующиеся) соли щелочных металлов типа [MeX] или они же расплавленные, а также аналогичным образом ведущие

[1] Понятие псевдо-солей, псевдо-оснований и псевдо-кислот создал и обосновал опытными данными А. Гантцш (в 1899, 1905 гг.).

[2] В отношении „сольвоэлектролита" можно было бы применить точку зрения Менделеева: растворы можно рассматривать как жидкие непрочные определенные химические соединения в состоянии диссоциации („Основы химии").

себя соли пикриновой кислоты и алкилированных аммониевых оснований, например: $NaNO_3$, темп. плавления 350°, $\varkappa = 1.173$, $\lambda = 52.9$; $C_6H_2(NO_2)_3OH,N(C_2H_5)_3$, темп. плавления 144°, $\varkappa = 1.5 \times 10^{-2}$, $\lambda = 4.73$.

В отношении этих типично гетерополярно построенных веществ предполагается общая диссоциация; эту категорию веществ называют сильными электролитами.

2) Жидкие (органические) кислоты, например:

Трихлоруксусная кислота, жидкая, $\varkappa_{53} = 6.3 \times 10^{-10}$, в водном растворе конст. дисс. $K \simeq 2 \times 10^{-1}$.

Хлоруксусная кислота, жидкая, $\varkappa_{65} = 2 \times 10^{-7}$, в водном растворе конст. дисс. $K = 1.45 \times 10^{-3}$.

Пикриновая кислота, расплавленная, $\varkappa \sim 10^{-6}$, в водном растворе конст. дисс. $K = 1.6 \times 10^{-1}$.

Хлороводород HCl, жидкий, $\varkappa_{83} \simeq 1 \times 10^{-8}$, в водном растворе конст. дисс. $K \sim 1.6 \times 10^{-1}$.

Превращение этих непроводников в прекрасные электролиты в водном растворе, например, связывалось в прежнее время с возникновением гидратов (например, $HCl,8H_2O$); затем было принято образование солеобразных гидроксониевых соединений:

$$[HCl] + H_2O \leftrightarrows \left[Cl - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{O}} \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} \right]$$

Общепринято предпочитать ту формулировку, которая связывается с основными свойствами растворителей и основана на освобождении превращенного в протон водородного атома кислотных молекул:

$$HX + S \text{ (растворитель)} \leftrightarrows X^- + H^+,S,$$

или

$$HX + H_2O \leftrightarrows X^- + H^+,H_2O,$$

или

$$HX + B \text{ (основание)} \leftrightarrows X^- + H^+,B.$$

С другой стороны, вода H_2O в отношении основания B может дать следующее равновесие:

$$B + H_2O \leftrightarrows B,H^+ + OH^-,$$

т. е. привести к „диссоциации основания“.

Для кислот и оснований можно, следовательно, принять тот же самый элементарный процесс (Брёнстед, 1923 г.), причем в обоих типах решающим является протон H^+; его отщепление обусловливает „кислые“, а присоединение обусловливает „основные“ функции. К этой группе соединений принадлежат преимущественно органические кислоты и основания (амины и др.), которые построены гомеополярно, диссоциируют неполностью и как слабые или средние по силе электролиты подчиняются закону действующих масс.

II. Все типичные бинарные соли MX одинаково сильны. Теория общей диссоциации этих солей Дебая-Гюкеля-Онсагера

В соответствии с историческим развитием опытных данных и наблюдений над растворами электролита применяли 1) в качестве растворителя почти исключительно воду, и 2) как растворяемые вещества преимущественно неорганические соли, кислоты и основания (ср. классическое исследование Кольрауша).

Затем логически последовало теоретическое объяснение и использование опытных данных, произведенное Аррениусом также на основе водных растворов этих неорганических электролитов. Это в свое время необходимое ограничение имело то преимущество, что оно давало возможность с большой легкостью ориентироваться в одном этом растворителе с помощью единообразно измеренного опытного материала простого строения. Этому преимуществу следует противопоставить явную односторонность фактического материала и пренебрежение столь многочисленными другими растворителями и солевыми электролитами.

Так, например, классический коэффициент диссоциации

$$a = \frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$$

в водном растворе привел к тому основному положению, что „почти все нормальные соли“ принадлежат к „сильным электролитам“. В частности, например, „соли щелочных металлов, аммония, таллия и серебра с одноосновными кислотами в разбавленных растворах при эквивалентных концентрациях одинаково сильны ... и очень значительно диссоциированы“.[1] Чтобы проверить эту точку зрения и изобразить ее наглядно, мы приводим (для $t = 25°$ и $v = 1024$ л воды) для ряда бинарных солей коэффициенты диссоциации

$$a_{1024} = \frac{\lambda_{1024}}{\lambda_\infty}$$

(табл. 1).

В пределах ошибок опыта все эти соли, повидимому, „одинаково сильны“ и „значительно диссоциированы“. Вопрос, перед лицом этих факторов могущий показаться излишним, но логически, однако, неизбежно возникающий, сводится к следующему: является ли это соответствие в поведении связанным с химическим типом названных солей, или оно обусловлено растворителем — водою. Чтобы дать ответ на этот вопрос, исследование должно было пойти по двум направлениям.

Во-первых, следовало число растворителей увеличить и сделать их по химическому составу разнообразнее и, во-вторых, следовало сравнить различные растворители друг с другом на электролите, взятом в качестве „нормальной соли“.

[1] W. Nernst, Theoret. Chemie, 8—10 изд., стр. 581, 1921.

ТАБЛИЦА 1

Степень диссоциации $\alpha_{1024} = \frac{\lambda_{1024}}{\lambda_\infty}$ типичных бинарных солей

α_{1024} =	KCl 0.979	NaCl 0.978	LiCl 0.976	$AgNO_3$ 0.977	пикрат Na 0.972	$N(C_2H_5)_4Cl$ 0.972	$H_2N(C_3H_7)_2$ пикр. 0.969	$HN(C_2H_5)_3Cl$ 0.975	$H_2N(C_2H_5)_2Cl$ 0.976	$H_3N(C_2H_5)Cl$ 0.977

В качестве такой „нормальной соли“ я взял иодистый тетраэтиламмоний $N(C_2H_5)_4I$[1] и испытал более 50 органических и неорганических веществ.[2] Одновременно выяснилась необходимость при сохранении этого типа сильной бинарной соли — повысить растворимость. Это было, в третьих, достигнуто путем возрастающего увеличения алкильной группы (от CH_3, или C_2H_5 до C_3H_7 и до C_5H_{11}); путем выбора различных алкильных групп в различном числе (моно-, ди-, три-, тетраалкилированные аммонии) можно было в значительной степени увеличить подлежащие исследованию соли и изучить их в смысле влияния природы (величины) и числа групп; в заключение можно было с помощью этих растворимых солей аммония исследовать также склонность к ионизации так называемых изоляторов.[3] Оказалось, что эти растворители с диэлектрической постоянной ε, падающей до предельной величины $\varepsilon \geqslant 2.1$, могут ионизовать растворенные нормальные соли [например, $N(C_5H_{11})_4X$], причем температурный коэффициент электропроводности этих солей в бензоле положительный, т. е. соответствует поведению солей в обычных самых лучших ионизующих средствах. Отсюда можно сделать тот общий вывод, что каждая жидкая среда, в том числе, например, углеводороды с диэлектрической постоянной $\varepsilon \geqslant 2$ и с дипольным моментом $\geqslant 0$, может полностью расщеплять на ионы соответствующую растворимую бинарную соль MX.

Что для типичных сильных бинарных солей, например $N(R)_4X$, вполне приложимо выработанное Нернстом и Дж. Дж. Томсоном (1893) отношение, т. е. что расщепление на ионы такой соли в различных растворителях определяется диэлектрической постоянною ε — доказано мною количе-

[1] Zeit. phys. Chem. **54**, 129, 1905.

[2] Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 2862, 1899 (SO_2); Zeit. f. anorg. Chem. **25**, 209, 1900 ($POCl_3$, $SOCl_2$ и т. д.).

[3] Ср. Zeit. phys. Chem. **78**, 277, 1911; Bull. de l'Acad. des Sc. St.-Pétersb., 1912, 305, 1055; 1913, 907, 987, 1075; 1915, 789, 1502; Zeit. phys. Chem. **140**, 89, 1929 (этиленхлорид), там же **144**, 395, 1929 (тетрахлорэтан и дихлорэтилен), **147**, 1 (1930), бензол, толуол, трихлорэтилен, этиловый эфир и т. д.

ственно (1906), а именно, что равной степени диссоциации $a_1 = a_2 =$ постоянной, отвечает и постоянное отношение:[1]

$$\varepsilon_1 = \sqrt[3]{v_1} = \varepsilon_2 \sqrt[3]{v_2} = \text{const.}$$

Я доказал также экспериментальным путем, что размер предельной величины проводимости λ, а также предельные величины λ_∞ данного электролита в различных растворителях зависят от вязкости η последних, причем произведение

$$\lambda'_\infty \eta' = \lambda''_\infty \eta'' = \text{const.}$$

не зависит от температуры опыта.[2]

Выводы относительно влияния физических свойств растворителя на процесс диссоциации растворенной соли даны эмпирической формулой:[3]

$$\lambda_\infty = \lambda_v + \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot K}{\varepsilon\eta} \sqrt{c}$$

или

$$a = \frac{K \cdot n_1 \cdot n_2}{\varepsilon\eta} \quad (K = 65.7).$$

Величина a, со своей стороны, появляется в формуле квадратного корня Кольрауша

$$\lambda_\infty = \lambda_v + a\sqrt{c},$$

отсюда определяется следовательно непосредственно как $a_{\text{найд.}}$

Современная теория диссоциации Дебая-Гюкеля, расширенная Онсагером, дает теоретический вывод для величины a:

$$\lambda_\infty = \lambda_v + \frac{0.818 \cdot 10^6 \cdot n_1 \cdot n_2 \lambda_\infty}{(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{82}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta} \cdot \sqrt{c}$$

или для бинарных одновалентных солей ($n_1 = n_2$)

$$a_{\text{теор.}} = \frac{0.818 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot \lambda_\infty + \frac{82}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta}.$$

Далее мы сопоставим величины для $a_{\text{теор.}}$ с величинами $a_{\text{найд.}}$, определенными опытным путем.

[1] Zeit. phys. Chem. **54**, 136, 221 (1905); **147**, 30 (1930); **165**, 259 (1933).

[2] Zeit. phys. Chem. **55**, 207, 1905 и последующие годы.

[3] Walden, Zeit. anorgan. Chem. **115**, 82 (1921); см. также Zeit. phys. Chem. (A) **165**, 255 (1913).

III. Опытное разделение солей MX на сильные, средние и слабые и разделение растворителей на нивеллирующие и дифференцирующие

Уже в 1901 г. удалось нам показать, что при замене воды, взятой в качестве растворителя, жидким сернистым ангидридом и при употреблении солей алкилированных аммониев вместо обычных галоидных солей щелочных металлов, одинаково сильные в воде соли обнаружили резкую разницу в отношении стремления к ионизации и электропроводности.[1]

При систематическом исследовании моно-, ди-, три- и тетраалкилированных солей аммония с анионами Cl^-, Br^-, I^- и т. д. в галогенозамещенных углеводородах (хлороформ, CH_2Cl_2, CCl_4 и т. д.) было обнаружено правильное повторение этой дифференциации.[2] Та же самая дифференциация аммониевых солей получалась также и в растворах ацетона[3] (1912/13). Уже в 1923 г. я указал на тот факт, что во многих не содержащих гидроксила средах эти типичные бинарные соли следует рассматривать как соли различной силы, подобно тому, как мы это делаем в водных растворах применительно к кислотам.[4] В результате последующих точных измерений эта разница выразилась вполне ощутимыми числовыми величинами (см. табл. 2 и 3).

Полученный результат следует считать неожиданным: в воде различные бинарные соли были практически одинаковыми электролитами с одинаковой степенью диссоциации; а в приведенных в таблице неводных растворителях (ацетон и хлористый этилен) эти одинаково сильные соли обнаруживали при значительном разжижении индивидуальные свойства. При этом они оказались столь отличными друг от друга, что их следует рассматривать как электролиты совершенно различного химического типа. Учитывая это действие растворителя, можно вышеназванные неводные среды, являющиеся индивидуализующими или дифференцирующими ионизующими средствами, противопоставить воде, как такому ионизующему веществу, которое уравнивает или нивеллирует. С другой стороны, в зависимости от их отношения, можно электролиты разделить на сильные, средние и слабые.

К сильным солям относятся иодистые щелочные металлы и галоидные соли, перхлораты и пикраты тетраалкилированных аммониевых оснований, а к числу определенно слабых принадлежат хлориды лития и моно-, ди- и триалкилированных аммониевых оснований.

1 Walden und Centnerszwer, Bull. de l'Acad. des Sc., St.-Pétersb., 1901, Juni.
2 Walden, Bull. de l'Acad. des. Sc. 1912, 305, 1055; 1913, 922; 1915, 789, 1502.
3 Ср. Zeit. phys. Chem. **123**, 430, 1926.
4 Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, стр. 88—94, 1924.

ТАБЛИЦА 2 [1]

Растворитель ацетон $t = 25°$. Разбавление $v = 2000$ л Степень диссоциации $\alpha_{2000} = \frac{\lambda_{2000}}{\lambda_\infty}$.

		$N(C_2H_5)_4^+$								
	NaI (KI)	Pi^-	ClO_4^-	I^-	Cl^-	LiCl	LiPi	$H_2N(C_2H_5)_2Pi$	$H_2N(C_2H_5)_2Cl$	$AgNO_3$
$\alpha_{2000} =$	0.882	0.879 >	0.876 >	0.852 >	0.827	0.194	0.723	0.759	0.100	~ 0.13

ТАБЛИЦА 3 [2]

Растворитель хлористый этилен $C_2H_4Cl_2$, $t = 25°$, $v = 10\,000$ л

Анион пикриновой кислоты $C_6H_2(NO_2)_3O^-$ или Pi^-	$H_2N(C_2H_5)_2^+$	$HN(C_2H_5)_3^+$	$N(CH_3)_4^+$	$N(C_2H_5)_4^+$	$N(C_3H_7)_4^+$	N(изо-$C_5H_{11})_4^+$
	$\alpha_{10000} = 0.011$	< 0.037	< 0.441	< 0.687	< 0.733	< 0.760

Катион $N(C_2H_5)_4^+$	Cl^-	I^-	ClO_4^-	Pi^-	катион	Cl^-	Pi^-
	$\alpha_{10000} = 0.535$	< 0.553	< 0.600	< 0.687	$H_2N(C_2H_5)_2^+$	$\alpha_{10000} \geqslant 0$	~ 0.011

[1] Walden, Ulich und Busch. Zeit. phys. Chem. **123**, 452, 1926; также **153**, 30, 1931.
[2] Walden und Busch, Zeit. phys. Chem. A. **140**, 107, 1929.

ТАБЛИЦА 4

Соли Разбавление $v = 2000$ л Растворитель при $t = 25°$ $\alpha = \frac{\lambda_{2000}}{\lambda_\infty}$

	Метанол [1] CH_3OH, $\varepsilon = 31$ (34)	Ацетонитрил [2] CH_3CN, $\varepsilon = 36.7$	Нитробензол [3] $C_6H_5NO_2$, $\varepsilon = 34.5$	Нитрометан [4] $v = 1000$ CH_3NO_2, $\varepsilon = 37$ (39)
1. KI . . . . . $\alpha =$	0.948	0.950	(нераств.)	0.921
	$\alpha_{теор.} = 248$ . . найд. 200	$\alpha_{теор.} = 368$ . . . найд. 430	— —	$\alpha_{теор.} = 202$ . . . найд. 304
2. $N(C_2H_5)_4I$ . . . . . $\alpha =$	0.941	0.951	0.935	0.940
	$\alpha_{теор.} = 256$ . . . найд. 340	$\alpha_{теор.} = 368$ . . . найд. 390	$\alpha_{теор.} = 73.6$ . . . найд. 105	$\alpha_{теор.} = 195$ . . . найд. 210
3. $N(C_2H_5)_4OC_6H_2(NO_2)_3 \alpha =$	0.945	0.949	0.945	0.936
	$\alpha_{теор.} = 242$ . . . на д. 307	$\alpha_{теор.} = 351$ . . . найд. 373	$\alpha_{теор.} = 69$ . . . найд. 79.4	$\alpha_{теор.} = 183$ . . . найд. 190
4. Пикрат калия . . $\alpha =$	(0.94)	0.918	0.71	—
	— —	$\alpha_{теор.} = 351$ . . . найд. 620	$\alpha_{теор.} = 71$ . . . найд. 480	—
5. Пикрат натрия . . $\alpha =$	0.938	0.877	0.20	0.339
	$\alpha_{теор.} = 229$ . . найд. 257	$\alpha_{теор.} = 339$ . . . найд. 700	$\alpha_{теор.} = 69$ . . . найд. 224.0	$\alpha_{теор.} = 189$ . . . найд. 3550
5а. $NaClO_4$ . . . . $\alpha =$	0.948	—	—	$\frac{103.7}{124} = 0.877$ H
	$\alpha_{теор.} = 228$ . . . найд. 224	$\alpha_{теор.} = 331$ . . . найд. 1680	$\alpha_{теор.} = 74$ . . . найд. 4000	$\alpha_{теор.} = 187$ . . . найд. 4280
6а. $LiClO_4$ . . . . . =	0.944	—	—	0.786 H
	$\alpha_{теор.} = 249$ . . найд. 290	— —	— —	$\alpha_{теор.} = 200$ . . . найд. 786
7. Пикрат $H_2N(C_2H_5)_2$ $\alpha =$	$\frac{100.9}{108} = 0.934$	0.901	0.42	0.649
	$\alpha_{теор.} = 242$ . . найд. 317	$\alpha_{теор.} = 359$ . . . найд. 930	$\alpha_{теор.} = 72$ . . . найд. 1220	$\alpha_{теор.} = 188$ . . . найд. 1140
8. $H_2N_2(C_2H_5)_2Cl$ . . . $\alpha =$	0.928	0.308	0.028	0.172
	$\alpha_{теор.} = 242$ . . . найд. 349	$\alpha_{теор.} = 365$ . . . найд. 8100	$\alpha_{теор.} = 83$ . . . найд. 3500	$\alpha_{теор.} = 185$ . . . найд. 5000
9. $N(C_2H_5)_4Cl$ . . . . $\alpha =$	0.942	0.941	0.943	0.936
	$\alpha_{теор.} = 247$ . . . найд 296	$\alpha_{теор.} = 359$ . . . найд. 480	$\alpha_{теор.} = 72$ . . . найд. 90	$\alpha_{теор.} = 180$ . . . найд. 193
10. $N(C_2H_5)_4ClO_4$ . . . $\alpha =$	0.926 H	0.948	0 944	0.939
	$\alpha_{теор.} = 262$ . . найд. 440	$\alpha_{теор.} = 371$ . . . найд. 460	$\alpha_{теор.} = 73.6$ . . . найд. 94	$\alpha_{теор.} = 196$ . . . найд. 223
11. $AgClO_4$ . . . . . $\alpha =$	0.949 H	0.932	0.859 H	0.941 H
	$\alpha_{теор.} = 253$ . . . найд. 277	$\alpha_{теор.} = 369$ . . . найд. 560	$\alpha_{теор.} = 74$ . . . найд. 240	$\alpha_{теор.} = 204$ . . . найд. 217
12. Пикрат серебра . . . $\alpha =$	(0.94)	0.951	0.22	—
	— —	$\alpha_{теор.} = 350$ . . . найд. 340	$\alpha_{теор.} = 70$ . . . найд. 2300	— —

[1] Hartley u. Mitarb. Proc. R. Soc. (A) **109**, 358 (1925), **132**. 427 (1931). [2] Walden u. Birr. Zeit. phys. Chem. (A), **144**, 269, 1929. [3] Walden u. Birr. Zeit. phys. Chem. (A), **163**, 281, 1933. [4] Walden u. Birr. Zeit. phys. Chem. (A) **163**, 263, 1933; Hartley u. Mitarb Journ. Chem. Soc. **1931**, 199 (данные их отмечены через H).

В каждой из этих групп мы еще видим специфическое влияние: 1) химической природы а н и о н а: при неизменяющемся катионе степень диссоциации повышается в порядке

$$Cl^- < Br^- < I^- < ClO_4^- = Pi^- \ ^1$$

и 2) влияние сложности к а т и о н а R_4N^+: при неизменяющемся анионе степень диссоциации повышается в порядке

$$N(CH_3)_4^+ < N(C_2H_5)_4^+ < N(C_3H_7)_4^+ < N(C_4H_9)_4^+ < N(C_5H_{11})_4^+.$$

Х и м и ч е с к и й с о с т а в (величина, число и вид заместителей и пр.) а м м о н и е в ы х к а т и о н о в сказывается также в том, что подвижность и з о м е р н ы х ионов различна (в спиртах, кетонах, ацетонитриле, нитрометане), причем подвижность уменьшается в порядке

$$N(CH_3)_4^+ > NH_2(C_2H_5)_2^+ > NH_3(C_4H_9)^+. \ ^2$$

Влияние с т р о е н и я, влияние химической природы р а с т в о р и т е л я, показано в табл. 4, причем для известного числа типичных солей взяты четыре различных по строению понизующих вещества, но приблизительно с одинаковыми диэлектрическими постоянными ε.

IV. Расхождение между теоретически найденными и опытными величинами a; значительное расхождение классической степени диссоциации в зависимости от химического состава соли и растворителя

Рассмотрим сначала величины a, противопоставив найденную опытным путем величину ($a_{найд.}$) теоретически вычисленной ($a_{теор.}$). Эти числовые величины подходят ближе друг к другу в среде метилового спирта, подобного воде, между тем как в трех других растворителях теоретическая величина, повидимому, не отвечает своему назначению: здесь сказывается влияние с т р о е н и я растворителя и растворенной соли,[3] оказывающее специфическое действие на величину a. Современная теория рассматривает только два характерных ф и з и ч е с к и х свойства р а с т в о р и т е л я или и о н и з у ю щ е г о вещества: диэлектрическую постоянную ε и вязкость η_1; для некоторых солей им принадлежит во всех растворителях (1, 2, 3, 9, 10) решающая роль, и величины a соответственно совпадают с теоретически найденными величинами. В этой группе солей химическая природа молекул растворителя не оказывает, следовательно, заметного влияния. Анионы этой группы солей следующие: I^-, Cl^-, ClO_4^- и в качестве катионов мы имеем, например, K^+, $N(C_2H_5)_4^+$.

Если вместо этих катионов мы возьмем относительно большой катион диэтиламмония $H_2N(C_2H_5)_2^+$ и небольшой ион Li^+ и соединим их,

[1] Анион пикриновой кислоты $(NO_2)_3C_6H_2O^-$ обозначается в дальнейшем через Pi^-.
[2] Walden und Birr, Zeit. phys. Chem. (A), **144**, 312, 1929; **163**, 335, 1933.
[3] Walden, Zeit. phys. Chem. (A) **148**, 59 (1930).

скажем, с анионами Cl^- и Pi^-, то мы получим электролиты с совершенно особым поведением в зависимости от растворителя. Если мы предположим во всех солях полную диссоциацию и свободные ионы, то получим, например, в ацетонитриле почти нормально ($a_{\text{теор.}} \sim a_{\text{найд.}}$):

$N(C_2H_5)_4^+ \ldots Cl^-$; $a_{\text{теор.}} = 359$, $a_{\text{найд.}} = 480$; $N(C_2H_5)_4^+ \ldots Pi^-$; $a_{\text{теор.}} = 351$, $a_{\text{найд.}} = 373$; $H_2N(C_2H_5)_2^+ \ldots Pi^-$ $a_{\text{теор.}} = 359$, $a_{\text{найд.}} = 930$

а ненормально: $H_2N(C_2H_5)_2^+ \cdot Cl^-$ $a_{\text{теор.}} = 365$ по сравнению с $a_{\text{найд.}} = 8100$.

Такое отношение не свидетельствует ни о полной диссоциации, ни о простых свободных ионах $H_2N(C_2H_5)_2^+$ и Cl^-; оно напоминает скорее не вполне диссоциирующие молекулы электролита или молекулярные комплексы.

Такую же картину мы имеем при рассмотрении классической степени диссоциации $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ приведенных в таблице солей в четырех растворителях.

Во-первых, в метиловом спирте все 14 солей обнаруживают, не взирая на различие величины и химической природы катионов и анионов, ту же самую степень диссоциации $\alpha_{2000} = 0.94$. Мы можем, следовательно, отнести метиловый спирт вместе с водою в категорию уравнивающих, нивеллирующих ионизующих средств. Во-вторых, наибольшее рассеяние величин степени диссоциации мы находим для нитробензола, содержащего нитрогруппу вместе с ароматическим остатком; он представляет собою — подобно приведенным в таблице ацетону и хлористому этилену — типичное индивидуализующее или дифференцирующее ионизующее средство для бинарных солей. В третьих — ацетонитрил с остатком циана занимает среднее положение; он принадлежит к слабо дифференцирующим средам. В четвертых — одинаковой силы во всех растворителях (соответственно их почти одинаковым величинам ε) оказываются иодистый калий, иодистый, хлористый, хлорнокислый и пикриновокислый тетраалкилированный аммоний, которые все выступали как „сильные“ соли ($\alpha \sim 0.94$); между тем как наибольшее различие „силы“ связано причинно повидимому с солями лития (частично и с солями Na и K, а равно и серебра и не вполне алкилированных аммониевых оснований, ср. 6, 8 и 12 или 4, 5, 7). При этом нужно отметить, что в этих дифференцирующих растворителях — ацетонитриле, нитрометане и нитробензоле — ряд оказывающихся слабыми солей по закону действующих масс дает постоянную константу диссоциации

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v},$$

т. е. обнаруживает отношение, характерное для не вполне диссоциированных слабых электролитов в воде. Примеры: в ацетонитриле хлористые

моно,- ди- и триалкилированные аммониевые основания,[1] в нитрометане — бромистые эти же основания и пикраты лития и натрия,[2] в нитробензоле — хлористый и пикриновый диэтиламмонии, пикрат натрия.[3] Формально уравнение диссоциации для этих слабых солей можно поэтому написать так: $(MX) \rightleftarrows M^+ + X^-$, причем (MX) должно представлять собою не вполне диссоциированный (или с возрастающим разжижением расщепляющийся) сольватный комплекс. Так как исследованные пределы разжижения находились между $v =$ от 300—500 до 10 000 или 30 000 л, то эти растворы можно рассматривать как „разбавленные". Но, согласно современной теории диссоциации, эти сильные соли следует считать в разбавленных растворах совершенно диссоциированными.

Как известно, Н. Бьеррум (1926) предположил для ионов противоположного заряда, стоящих на некотором небольшом расстоянии друг от друга, образование „ассоциированных ионных пар", которые не тождественны с „недиссоциированными молекулами", но сдерживаются лишь при помощи сил Кулона, и при измерении проводимости ведут себя подобно недиссоциированным молекулам.[4]

Такое отношение связывается иногда с величиною ионных радиусов, с устойчивостью комплексов иона-растворителя, с дипольными моментами μ молекул растворителя, а равно и с меньшей диэлектрической постоянной ε самого растворителя. Рассмотрим следующие среды:

	CH_3CN	CH_3NO_2	$C_6H_5NO_2$
Диэлектр. пост. ε . . . . . =	36.7	37 (39)	34.5
Дипольн. мом. $\mu \times 10^{18}$ . . . . . =	3.94	3.78	3.8 — 3.9

[1] Walden, Zeit. phys. Chem. (A), **148**, 54, 1930.

[2] Walden, Zeit. phys. Chem. (A), **162**, 12 и 15, 1932.

[3] Там же.

[4] Эти „ассоциированные ионные пары" ведут себя при измерении переноса так же, как не вполне диссоциированные молекулы. Особенно для галоидных солей лития, например LiCl в ацетоне, доказано, что при $v = 20$ число переноса хлорного иона составляет $^nCl = 1.45$ [Sserkov, Zeit. phys. Chem. **73**, 566, 1910; Birkenstock, Zeit. phys. Chem. (A), **138**, 432, 1928].

Как в свое время Гитторф предположил для водных растворов иодистого кадмия ступенчатую диссоциацию и образование комплексов, например $[CdI_2]_2 \rightarrow Cd^{++} + CdI_4^{--}$ и т. д., так и в случае хлористого лития (и для других слабых солей щелочных металлов или хлористых не вполне алкилированных аммониев) напрашивается гипотеза таких недиссоциированных и комплексных молекул, образующих при диссоциации комплексные анионы:

$$(LiCl)_x \rightarrow Li^+ + [Li_{x-1}Cl_x]^- \rightarrow Li^+ + Li^+ + (Li_{x-2} \cdot Cl_x)^{--} \rightarrow xLi^+ + xCl^-.$$

Неоднократно было показано, что и криоскопически, и эбуллиоскопически определенные величины молекулярного веса для различных алкилированных аммониев обнаруживают особую склонность к ассоциации, т. е. к образованию полимерных молекул [ср., например, Walden, Zeit. phys. Chem. **55**, 281 (1906); **94**, 295 (1920); Bull. de l'Acad. des Sc., St.-Pétersb. 1901, 1913, 1914, 1915; также мою книгу: Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Dresden und Leipzig, 1923].

Эти основные физические свойства трех сред практически почти одинаковы. Одинаково и значительно диссоциированы в них те бинарные соли, которые содержат, например, ионы $N(C_2H_5)_4^+$, Cl^-, Pi^- и ClO_4^-. Если мы соединим в ацетонитриле анион Pi^- с катионом $H_2N(C_2H_5)_2^+$, то получается почти нормальное $\alpha = 0.901$; но тот же самый катион, соединенный с Cl^-, дает $\alpha = 0.308$. Следует испытать также отношение этих солей в нитробензоле и сравнить с солями лития, натрия и серебра в названных трех средах. В дифференцирующих средах, особенно в нитробензоле (с отрицательной нитро- и фенильной группой), без труда можно установить, в какой мере „сила" (измеренная с помощью величины α) названных солей зависит от их химического состава, и каким образом типичные „сильные" соли щелочных металлов могут в зависимости от природы аниона стать средними по силе или совершенно слабыми; либо, наоборот, по примеру обычно сильно диссоциированных пикратов, например пикратов лития, натрия или серебра, могут превращаться — в зависимости от химической природы растворителя — в совсем слабые электролиты. Сильные соли тетраалкилированных аммониев мало чувствительны к химической природе элементов и групп растворителей, если только диэлектрическая постоянная ε не является значительной (ср. таблицу): анион может быть Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^- либо $C_6H_2(NO_2)_3O^-$.

V. Влияние химического состава растворителей на степень диссоциации солей

Если мы возьмем для сравнения такие степени разбавления v, при которых сильная соль пикрата тетраизоамиламмония $N(C_5H_{11})_4Pi$ в подлежащих рассмотрению растворителях имеет почти одинаковую степень диссоциации $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$, то мы получим нижеследующую таблицу взаимного влияния химических элементов и групп между растворителем и электролитом (табл. 5).

На пикратах диалкиламмониев мы можем нагляднее всего изучить влияние отрицательной и основной составной части растворителя; мы наблюдаем от отрицательного хлора хлористого этилена до отрицательной нитрогруппы (связанной с отрицательным фенилом), до основного аминного остатка анилина (ослабленного влиянием остатка фенила), до сильно нивеллирующих гидроксильных групп фенола (ослабленных остатком фенила), до основных пиридиновых комплексов — увеличение степени диссоциации α от ~ 0.02 до 0.739. Если принять во внимание, что ароматические нитроуглеводороды, в виду скопления отрицательных нитрогрупп, образуют даже твердые молекулярные соединения с основными аминами, то можно представить себе, что химическое влияние растворителя выразится в образовании промежуточных комплексов с молекулами электролита, т. е.

ТАБЛИЦА 5

Растворитель	Разбавл. $v\,(t=25^\circ)$	$N(C_5H_{11})_4Pi$ или $N(C_2H_5)_4Pi$	$N(C_2H_5)_4Cl$	$NH_2(C_2H_5)_2Pi$	$NH_2(C_2H_5)_2Cl$
Хлористый этилен $C_2H_4Cl_2$, $\varepsilon=10$	40.000 л	**0.871**	0.721	>0.02	≥ 0
Нитробензол $C_6H_5(NO_2)$, $\varepsilon=34.5$	435	$\left(\frac{27.97}{31.9}=\mathbf{0.877}\right)$	$\frac{30.1}{34.15}=0.874$	$\frac{8.43}{35.4}=0.238$	$\frac{0.53}{38}=0.014$
Анилин $C_6H_5(NH_2)$, $\varepsilon=7.2$	165 000	$\frac{11.35}{13.1}=\mathbf{0.867}$	—	$\frac{5.5}{14.3}=0.38$	~ 0.1 $(v=50000)$
Фенол $C_6H_5(OH)$ $\varepsilon=11.8$ (до 14) $t=50^\circ$	10 000	$\frac{11.05}{12.6}=\mathbf{0.877}$ $\left(\frac{14.9}{17.15}=\mathbf{0.869}\right)$	$\frac{14.05}{17.8}=0.789$ —	$\frac{8.908}{18.3}=0.486$ —	$\frac{6.15}{18.9}=0.325$ —
Пиридин C_5H_5N $\varepsilon=12.5$	10 000	$\frac{49.3}{56.45}=\mathbf{0.873}$	$\frac{64.3}{85.0}=0.756$	$\frac{44.9}{60.8}=0.739$	$\frac{5.25}{74}=0.071(?)$

в образовании сольватов или сольватных оболочек ионов скорее в случае наличия таких основных групп в молекулах растворителя. Эти последние по возможности приблизятся к явно отрицательным группам молекул электролита и вызовут, вследствие этого, химические изменения валентностей или электронных группировок, а равно и освобождение ионов. Это влияние основных функций растворителя на нормальные соли с сильно отрицательными ионами можно было бы связать также с тем своеобразным фактом, что, например, пикраты, перхлораты, иодиды тетраалкилированных аммониев дают в пиридине, анилине и гидразине слишком большие величины λ_∞, а также что произведение $\lambda_\infty \cdot \eta$ превышает (постоянные) величины, полученные в ацетоне, спирте, ацетонитриле, нитрометане.[1] Опытным путем можно было также показать, что, наоборот, растворители с отрицательными группами — нитробензол, например, даже с третичными аминами — дают, в виду химически слабого взаимодействия, проводящие электричество растворы.[2]

Отсюда следует, что при накоплении отрицательных групп (например фенилов, ароматических колец) в растворителях должно замедляться также образование сильно отрицательных анионов солей.

Следующий обзор кетонов (приблизительно с одинаковыми ε и дипольными моментами) обнаруживает ожидаемое отношение для пикрата диэтиламмония; замечательно огромное ослабление $H_2N(C_2H_5)_2Cl$ (табл. 6).

[1] Walden, Zeit. phys. Chem. (A) **160**, 359, (1932); **165**, 22, 269 (1933).
[2] Walden u. Birr, Zeit. phys. Chem. (A) **163**, 288 (1933).

ТАБЛИЦА 6

	Диэлектр. постоянная ε	$\mu \times 10^{18}$	Разбавление v	$N(C_2H_5)_4Pi$ α_v	$N(C_2H_5)_4Cl$ α_v	$H_2N(C_2H_5)_2Pi$ α_v	$H_2N(C_2H_5)_2Cl$ α_v
Ацетон $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	21	2.7	6 300 л	0.923	0.898	0.859	0.15
Метилэтилкетон $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$	18	2.8	10 000	0.928	0.869	0.754	0.094
Метилфенилкетон $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$	18	2.8	10 000	0.952	0.915(?)	0.732	0.045
Циклогексанон	18	3.0	10 000	0.936	0.725	0.660	~ 0.1

VI. Ненормальные электролиты и химическое противоположение как причина образования электролита

Мы видим снова, что в этих больших пределах разбавления помимо физических (электростатических) факторов действуют также еще и другие факторы, которые мы обозначим химическими, так как они зависят: 1) от химической природы катионов и анионов соли и 2) от химической природы групп растворителя (дающих основания или кислоты, обладающих остаточными валентностями и т. д.). Уже много лет тому назад я рассмотрел на отдельных примерах это образование электролитов, объясняющееся взаимным химическим возбуждением (например, в растворителе SO_2, который образует с недеятельными веществами (причем изменяется цвет) слабые электролитические комплексы, напр. с диметилпироном, трифенилкарбинолом, триарилметилом, хинолином и др.[1] Впоследствии я указал на этот химический фактор,[2] ответив утвердительно на следующий вопрос: „не представляется ли вероятным и возможным, чтобы вещество, само по себе не являющееся электролитическим проводником в жидком состоянии, становилось таковым в растворенном состоянии тогда, когда между ним и растворителями существует химическое противоположение?“ Далее в 1923 г. я установил для водородных соединений („кислоты“, „основания“, „амины“) HX, H_2Y, H_3Z и для нейтральных недеятельных соединений то общее положение, что все они должны быть названы крипто- или псевдоэлектролитами, „которые становятся электроли-

[1] См. Zeit. anorg. Chem. **23**, 376 (1900); Bull. de l'Acad. des Sc., St.-Pétersb., Juni 1901; Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 4194, (1901); **35**, 2022, (1902); Zeit. phys. Chem. **43**, 385, 1903.

[2] Trans. of the Faraday Soc. **6**, I ч., 1910, стр. 6 и сл.

тами только после соответствующего (химического или физического) взаимодействия с соответствующим растворителем".[1]

Эти соображения побудили меня в свое время ввести термин „ненормальные электролиты" [2] и разработать равновесие ионизации, при котором растворенный (третичный) амин, например хинолин, или триарилметил, отдает электроны, воспринимаемые молекулами (отрицательного) растворителя. Например, третичные основания:

$$2RN + SO_2 \leftrightharpoons 2[RN^+\ominus \ldots SO_2] \leftrightharpoons 2RN^+ + SO_2\ominus;$$ [3]

или трифениметил:

$$(C_6H_5)_3C + SO_2 \leftrightharpoons (C_6H_5)_3C^{++} + SO_2^{--}$$

или

$$2(C_6H_5)_3C + SO_2 \rightarrow 2(C_6H_5)_3C^+ + SO_2^{--},$$

так же как для металлов

$$2K + Cl_2 \leftrightharpoons (2K^+ + 2Cl^-).$$

Тем временем этот класс „ненормальных" электролитов (основанный на промежуточном образовании легко распадающихся соединений) был значительно углублен и расширен. Мы напомним лишь своеобразные отношения, обнаруженные и исследованные В. Плотниковым в жидком броме как растворителе;[4] к его работе примыкают исследования В. Финкельштейна (1926 и сл.) и Брунса (1925): — было доказано существование фосфорных катионов P^{5+}, иодных катионов I^+ и I^{3+} (предложенных мною в 1903 г.). Иодный катион могли подтвердить также Фихтер и Штерн (1928), Карлсон (1932), Бирр (1933).

Жидкий аммиак NH_3 оказался ионизующим средством для свободных щелочных металлов; Франклин и Краус [5] открыли, что кроме реакции

$$2Na + 2HNH_2 = 2NaNH_2 + H_2$$

и дальнейшей

$$NaNH_2 \leftrightharpoons Na^+ + NH_2^-,$$

в темносиних растворах имеется равновесие:

$$Na + [NH_3] \leftrightharpoons Na^+ + \ominus[NH_3].$$ [6]

В дальнейшем Франклин и Краус сделали наблюдение, что, например, ароматические нитросоединения тоже дают в аммиаке более или менее проводящие окрашенные растворы.[7] Если мы перейдем от „основ-

[1] Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, 219, 1923/4.

[2] Walden, Zeit. phys. Chem. **43**, 385, 1903.

[3] $\ominus$ — электрон.

[4] Zeit. phys. Chem. **48**, 220, 1904; а также **57**, 202, 1906, **84**, 365, 1913.

[5] Amer. Chem. Journ. **23**, 277, 1900; **24**, 83, 1900, Zeit. phys. Chem. **69**, 298, 1909.

[6] Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1557 (1907); **30**, 633, 1157, 1323, 2529 (1908) **36**, 864, (1914); **43**, 749, 2329, 2529 (1921); **44**, 1216, 1941 (1922).

[7] См. также Field, Garner and Smith. Journ. Chem. Soc. **127**, 1230 (1925); Garner and Gillbe, ibid. 1928, 2893.

ного" растворителя аммиака к „кислым" растворителям, к жидким галогеноводородам HX, то мы имеем класс „ненормальных" электролитов, — спирты, эфиры, сложные эфиры, кетоны, вообще органические неэлектролиты с группами HO—, CO< и O<. Более ранние исследования Стиля, Макинтоша и Эрчибальда (1905 и сл.), относящиеся к HCl, HBr и HI, недавно значительно расширены Фреденгагеном и его сотрудниками исследованиями в жидком фтороводороде $(HF)_x$: водород молекул растворителя переходит к растворенным соединениям (органическим, действующим как основание) в виде протона H^+. Например:

$$ROH + [HF] = ROH_2F = ROH_2^+ + F^-,$$

или

$$CH_3COOH + [HF] = CH_3COOH_2^+ + F^-,$$

или также

$$NO_2 \cdot OH + 2HF = N(OH)_3^{+++} + 2F^-,$$

или

$$KNO_3 + 2HF = K^+ + NO_3 \cdot H_2^+ + 2F^-.$$

Эти растворы являются хорошими проводниками тока.[1]

Аналогичные равновесия были изучены уже Ганцшем (1908) в чистой серной кислоте в качестве ионизующего вещества для спиртов, альдегидов, угольной кислоты, эфира и пр. Например:

$$CH_3OH + [H_2SO_4] \rightarrow (CH_3OH, H_2SO_4) \rightarrow \left(HO{<}^{CH_3}_{H}\right)^+ + (HSO_4)^-,$$

или

$$CH_3COOH + [H_2SO_4] \rightarrow (CH_3COOH, H_2SO_4) \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OH_2^+ + (HSO_4)^-,$$

или также для азотной кислоты

$$NO_2 \cdot OH + 2[H_2SO_4] \rightarrow N(OH)_3^{+++} + 2(HSO_4)^-.$$ [2]

Вышеприведенные процессы ионизации, как в галогеноводороде HX, так и в серной кислоте H_2SO_4, представляют собою, повидимому, процессы, противоположные ионному распадению кислот в воде, взятой в качестве растворителя. Например, во фтористом водороде как растворителе [HF] протон H^+ исходит от растворителя:

$$[FH] + CH_3COOH \rightarrow F^- + CH_3COOH \cdot H^+;$$

в воде как растворителе $[H_2O]$ протон исходит от растворенного:

$$[H_2O] + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + OH_2 \cdot H^+;$$

[1] Fredenhagen und Cadenbuch, Zeit. phys. Chem. (A) **146**, 245 1930; **164**, 176, 1933; Zeit. anorg. und all. Chem. **186**, 28, 1930.

[2] A. Hantzsch, Zeit. phys. Chem. **61**, 296, 1908; см. Ber. D. chem. Ges. **58**, 941, 1925; **61**, 1328, 1928.

Подобно воде действуют спирты и др., а подобно HF и H_2SO_4 будут, вероятно, действовать растворители: фосфорная кислота H_3PO_4 и азотная кислота HNO_3.

Следует упомянуть о том факте, что в серной кислоте и в жидком фтористом водороде ($\varepsilon > 90$) — несмотря на их очень высокую диэлектрическую постоянную — ни пикриновая, ни трихлоруксусная кислота не обнаруживают сколько-нибудь заметного распадения на ионы, хотя и та и другая кислоты в воде относятся к наиболее сильным кислотам. В нерастворенном состоянии обе являются непроводниками, но они становятся хорошими электролитами в том случае, когда они могут выделить протон и отдать его основному растворителю. Они обе изобилуют отрицательными элементами (CCl_3COOH) или отрицательными группами [$C_6H_2(NO_2)_3OH$] и им противопоставляются растворители, также имеющие сильно отрицательные элементы (HF и H_2SO_4); химическое противоположение или взаимодействие здесь затруднено, поэтому образования электролита фактически не происходит.

Вследствие отрицательной природы обеих кислот протон этими двумя растворителями не воспринимается; вместе с тем и обе отрицательные молекулы растворителя не соединяются с протонами, которые при других условиях отдают CCl_3COOH и $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

К „ненормальным" электролитам, а также к солям „ненормального" типа относятся и открытые Е. Вейцем перхлораты третичных ароматических аминов:[1] тритолиламминиевый перхлорат $(C_7H_7)_3N \cdot ClO_4$ и тетрапаратолилгидразиниевый перхлорат $(C_7H_7)_2N \cdot N(C_7H_7)_2 \cdot ClO_4$.

Солеподобные соединения с четырехвалентным азотом образуются из свободных третичных аминов и из остатка хлорной кислоты $(ClO_4)_2$:

$$2(C_7H_7)_3N + (ClO_4)_2 = 2(C_7H_7)_3NClO_4 = 2(C_7H_7)_3N^+ + 2ClO_4^-$$

$$\left|\begin{array}{l} 2[(C_7H_7)N \cdot N(C_7H_7)_2] + (ClO_4)_2 = \\ = 2[(C_7H_7)_2N]_2ClO_4 = \\ = 2[(C_7H_7)_2N]_2^+ + 2ClO_4^- \end{array}\right.$$

Что в этих темноокрашенных соединениях мы имеем дело с типичными сильными бинарными электролитами, можно было доказать с помощью точных измерений проводимости растворов в нитробензоле и бензонитриле; так, например, перхлорат тритолиламминия $(C_7H_7)_3N^{IV}ClO_4$ вел себя совершенно подобно перхлорату и иодиду тетраэтиламмония $N^V(C_2H_5)_4ClO_4$ и $N^V(C_2H_5)_4I$. При определениях чисел переноса окрашенный ион $[(C_7H_7)_3N]$ идет к катоду.[2]

Способ образования этих перхлоратов амминиев и гидразиниев и их типичная солевая природа имеют основное значение для допустимости вышеприведенного объяснения, согласно которому, например, третичные

[1] E. Weitz, Ber. D. chem. Ges. **59**, 2307 (1926); **60**, 545 и 1203 (1907).
[2] Walden und Birr, Zeit. phys. Chem. (A) **168**, 707, 1934.

амины или триарилметилы могут, путем отдачи электронов, образовать в жидком сернистом ангидриде растворы электролита; здесь, как и там, отдающим электроны (донором) является амин (либо свободный радикал), причем в одном случае в качестве акцептора отданных электронов выступает сильно отрицательный комплекс $(ClO_4)_2$, а в другом — отрицательный SO_2. „Сила сцепления" (Haftfestigkeit) остатка перхлората ведет к твердым (мало устойчивым) перхлоратам амминиев и гидразиниев, в то время как более „слабый" (легко летучий) остаток SO_2, вследствие влияния массы служащего растворителем жидкого сернистого ангидрида, вероятно, ведет себя как анион лишь в растворенном состоянии, например:

$$2(C_7H_7)_3N + (ClO_4)_2 \rightarrow 2\left[(C_7H_7)_3N\overset{+}{\ominus}\cdot ClO_4\right] \rightarrow 2(C_7H_7)_3N^+ + [ClO_4]_2^{2\ominus} \quad (=2ClO_4^-)$$

и

$$2RN + [SO_2] \rightarrow \left[\left(RN\overset{+}{\ominus}\right)_2SO_2\right] \rightarrow 2RN^+ + SO_2^{2\ominus} + \underset{\text{растворитель}}{[SO_2]}.$$

И здесь можно представить себе обращение этого процесса ионизации: если, например, вместо отрицательного растворителя SO_2 мы выберем положительную среду, например гидразин $H_2N\cdot NH_2$ — а, с другой стороны, вместо слабоосновных аминов растворим в нем изобилующее отрицательными группами вещество (как моно-, ди-, тринитроуглеводород), то была бы дана возможность амину теперь в качестве растворителя отдавать электроны, а растворенному нитросоединению — их воспринимать, т. е. внутри раствора нитротело будет обнаруживать кислотоподобные функции без образования протонов, как-то: обычная диссоциация кислоты в воде,

$$XH + [H_2O] \rightarrow X^- + H^+\cdot[H_2O];$$

обращение:

$$\underset{\text{растворитель}}{[H_2N\cdot NH_2]} + NO_2R \rightarrow \left[H_2N\cdot NH_2\overset{+}{\ominus}\right] + NO_2R \rightarrow H_2N\cdot NH_2^+ + NO_2R\ominus.$$

Опытная проверка[1] этой гипотезы проводилась при применении в качестве растворителя безводного гидразина $NH_2\cdot NH_2$ на ароматических моно-, ди- и тринитросоединениях бензола и производных нафталина. Применявшиеся нитротела сами по себе в расплавленном состоянии практически непроводники; они окрашены в бледножелтый цвет. Приготовленные в гидразине при 0° разбавленные растворы отличаются интенсивной окраской, которая, в зависимости от количества и положения нитрогрупп, может быть от светложелтой до коричневожелтой, красной, зеленой, синей, фиолетовой. Эти окрашенные растворы представляют собою очень хорошие электролиты, молярная проводимость которых была определена.

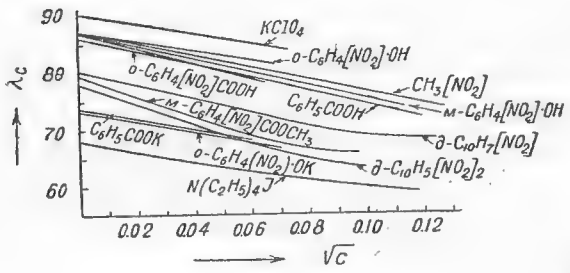
[1] Walden, Zeit. phys. Chem. (A), **168**, 419, 1934.

Оказалось:

1) что их λ—v-кривые (при разбавлении) имеют побег подобный таковому типичных солей и карбоновых кислот, растворенных в гидразине;

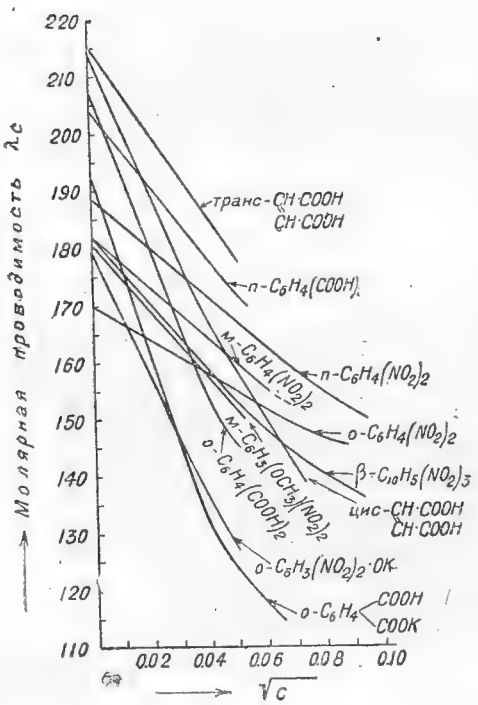
2) что и здесь действует закон Кольрауша $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$;

3) что и здесь молярные предельные величины λ_∞ моно-, ди- и тринитросоединений в общем того же порядка, что и эти величины моно-, ди- и трикарбоновых кислот;

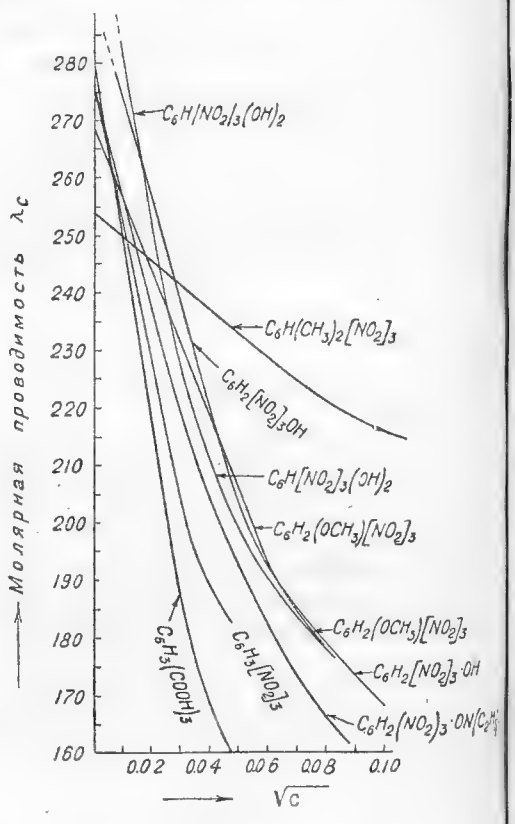


Фиг. 1.

4) что при определении чисел переноса окрашенный ион представляет собою анион, причем на катоде бесцветный катион не показывает выделения водорода, следовательно, катион не есть $H^+ \cdot H_2N \cdot NH_2$;



Фиг. 2.



Фиг. 3.

5) что переход водорода из бензольного или нафталинового кольца в форме одного, двух или трех протонов для образования ионов гидразиния $H^+ \cdot H_2N \cdot NH_2$ представляется, по причинам структурного порядка, маловероятным, фактически невозможным [например, в случае трехосновного $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$];

6) что карбоновые кислоты $R(COOH)_x$, при $x = 1$, 2 и 3, диссоциируют последовательно; путем сольватации протон образует ион гидразиния $H^+ + [H_2N \cdot NH_2] \rightarrow H_3^+N \cdot NH_2$, и аналогичную ступенчатую диссоциацию обнаруживают также ароматические нитросоединения $Ar(NO_2)_x$, постепенно заряжая 1, 2 или 3 нитрогруппы электронами и соответственно превращая 1, 2 или 3 молекулы гидразина, выделяющего электроны (донора), в ион гидразиния $\overset{+}{H}_2N \cdot NH_2$.

На фиг. 1, 2 и 3 изображены λ—v-кривые одно-, двух- и трехосновных соединений в гидразине при 0°.

Предельные величины λ_∞^0 составляют:

1) для одновалентных (одноосновных) электролитов приблизительно 7—90;

2) для двухвалентных приблизительно 170—215;

3) для трехвалентных приблизительно 255—280.

Н. С. Курнаков

ОСОБЫЕ ТОЧКИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА В УЧЕНИИ О РАСТВОРАХ И ТОПОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММЫ

Свойства растворов всегда привлекали внимание Д. И. Менделеева. Еще в первый период своей деятельности, в капитальном экспериментальном труде „О соединении спирта с водою", он высказал мнение, что определенные химические соединения, подчиняющиеся закону кратных пропорций, представляют только частный случай неопределенных соединений или растворов. Впоследствии в „Основах химии" и в особенности в классическом сочинении „Исследование водных растворов по удельному весу" (1887) он продолжает разработку методологии тех же вопросов и собирает громадный фактический материал. Измерение удельного веса (S) при непрерывной перемене состава (p) раствора приводят его к заключению о существовании „особых точек" или разрывов сплошности, характерных для определенных молекулярных соединений. Названные геометрические образования должны быть отнесены к числу „замечательных точек" максимумов, минимумов, точек перегиба и других, которые представляются весьма важными для характеристики химических равновесий.

Ранее на эти образования было обращено внимание Германом Коппом,[1] который исследовал замечательные точки на различных кривых состав-свойство для жидких однородных систем, составленных из двух компонентов. Среди таких точек Копп различает две категории: к первой относятся максимумы, минимумы и точки перегиба, которые обнаруживаются непосредственно при рассмотрении самой кривой; вторую категорию образуют составы наибольших уклонений данного свойства от гипотетической средней арифметической линии.

Д. И. Менделееву принадлежат важнейшие шаги в этой области. Гениальный вычислитель указал новые пути для обработки фактического материала и открытия стехиометрических правильностей. Он предлагает различать два свойства растворов — интегральные и дифференциальные.[2]

[1] Hermann Kopp. Über die Modification der mittleren Eigenschaft oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ihrer Bestandteile. Frankfurt a. M. 1841.

[2] Исследования растворов по удельному весу. СПб. 229, 1887. — Д. И. Менделеев. Избранные сочинения, т. III, 202, 1934.

Например, удельный вес s, удельный объем $1/s$ и другие свойства относятся к числу свойств интегральных, прямо наблюдаемых или получаемых по расчету из данного опыта, тогда как приращения удельного веса, отвечающие приращению состава, т. е. производные ds/dp, также приращения объемов при нагревании dv/dt, принадлежат к дифференциальным свойствам, потому что в них выражается не само явление, совершающееся в природе, но его изменения с переменою состава раствора, температуры, как факторов равновесия.

Большое внимание было обращено на прямолинейность изменения производных ds/dp в зависимости от процентного состава системы, причем эта зависимость выражалась не одною, а несколькими отдельными прямыми линиями. Места разрывов между этими прямыми отвечали определенным гидратам.

Нужно заметить, что примененный Менделеевым метод открытия гидратов в водных растворах не встретил в первое время общего признания. Было указано, что при тщательной проверке опытного материала скачков и разрывов производных не обнаруживается. В особенности это касается системы этиловый спирт-вода. А. Г. Дорошевский[1] в обширной монографии, посвященной этому вопросу, приходит к выводу, что интегральные и дифференциальные кривые здесь имеют вид непрерывных линий, без каких-либо изломов. Нахождение последних следует приписать неточности наблюдений. Максимумы и минимумы кривых свойств меняют свое положение с температурой и поэтому не могут отвечать составу определенных гидратных форм. Ряд попыток выделить твердые гидраты спирта при вымораживании растворов дал отрицательные результаты.

Следует признать, что резко выраженные скачки для жидких двойных систем являются сравнительно редкими. Тем не менее, среди многих десятков рассмотренных случаев Д. И. Менделееву удалось найти классический объект — растворы серной кислоты, принадлежащие двойной системе серный ангидри-двода. Он пишет: „Серная кислота представляет особо драгоценный пример именно потому, что ее образованию отвечает огромное количество выделяющегося тепла, свидетельствующее о значительной напряженности химического сродства, действующего между SO_3 и H_2O. Наиболее индивидуализовано именно соединение частиц — одна с одною — моногидрат H_2SO_4, что не надо и доказывать в химическом смысле, потому что это общеизвестно. И эта особая точка растворов выразилась отчетливейшим образом не только в дифференциальных, но и в интегральных свойствах“.[2]

Весь экспериментальный материал для изменения производной ds/dp Д. И. Менделеев выразил в виде шести прямых линий I—VI различного

[1] А. Г. Дорошевский. Исследование в области водноспиртовых растворов. Москва, 517—521, 1911.

[2] Д. И. Менделеев. Исследование водных растворов, стр. 231. — Избранные сочинения, т. III, стр. 204.

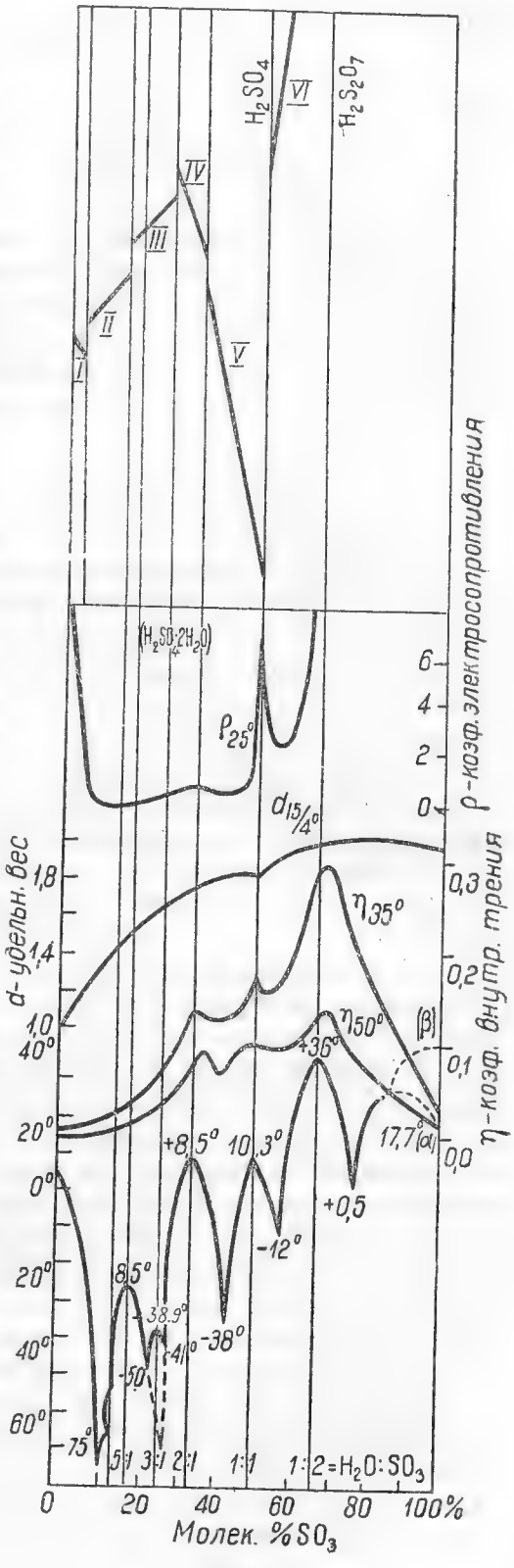
наклона, причем в точках перехода наблюдается пять гидратов: H_2SO_4; H_2SO_4,H_2O; H_2SO_4, $2H_2O$; H_2SO_4,$4H_2O$; H_2SO_4, $150H_2O$ (фиг. 1).

Особенно замечателен громадный разрыв между производными V и VI, принадлежащий нормальной серной кислоте H_2SO_4, существование которой подтверждается совокупностью всех свойств жидкой однородной системы. Для этого вещества была установлена также точка пересечения двух ветвей интегральной кривой удельного веса при 15°.

Менее значительные разрывы между производными IV—V и III—IV соответствовали реально выделенным гидратам серной кислоты с одной и двумя молекулами воды.

Работы Кольрауша,[1] Джонса,[2] Книтша,[3] Аррениуса,[4] Гюльсмана[5] и других исследователей находятся в согласии с выводами Менделеева.

Свойства системы вода-серный ангидрид представлены на сводной диаграмме фиг. 1, отнесенной к молекулярным процентам SO_3. Здесь сопоставлены



Фиг. 1.

[1] F. Kohlrausch. Ann. d. Physik (3) **26**, 161, 1885.

[2] H. Jones. Zeit. phys. Chem. **13**, 419, 1884.

[3] Knietsch. Berl. Ber. **34**, 4069, 1901; Ж. Р. Х. О., **34** (2), 69, 85, 1902.

[4] С. Аррениус. Теории химии. Русский перевод Д. Гарднера. СПб., 18, 19, 1907.

[5] Hülsmann. Zeit. anorg. Chem. **218**, 369, 1934.

кривые плавкости (Пикеринг, 1890, Е. В. Бирон, 1899, Книтш, 1901, Ганцш, 1908), изотермы внутреннего трения (Креман и Эрлих, Н. И. Подкопаев, 1912), удельного веса (Д. И. Менделеев, 1887) и электросопротивления (Ф. Кольрауш, 1885).

Как видно, гидраты: 1) $H_2S_2O_7$ (пиросерная кислота), 2) H_2SO_4,H_2O; 3) $H_2SO_4,2H_2O$ и 4) $H_2SO_4,4H_2O$ обладают кривыми плавкости с горизонтальными касательными в максимальных точках, что указывает на диссоциацию двойного соединения при переходе из твердого состояния в жидкое. В отличие от всех этих веществ, кривая плавкости нормальной серной кислоты H_2SO_4 состоит из двух ветвей, пересекающихся под углом в максимальной температуре (+10.3°), т. е. относится к типу недиссоциированных соединений. Такое заключение подтверждается изучением других свойств жидких растворов. При более низких температурах (до 35° и ниже) изотермы внутреннего трения (η при 35°), электросопротивления (ϱ при 25°) и удельного веса (d при 25°) имеют при отношении молекул 1:1 резко выраженные максимальные точки, образованные пересечением двух ветвей, а для удельного веса — минимум. С повышением температуры особые точки изотерм внутреннего трения становятся более плоскими и постепенно исчезают, превращаясь в кривые с иррациональным максимумом (Креман и Эрлих, Н. И. Подкопаев). Подобное отношение свойственно не только диссоциированным соединениям H_2SO_4,H_2O и $H_2S_2O_7$, но также моногидрату H_2SO_4, весьма мало разложенному при низких температурах. На разложение последнего вещества при нагревании указывает максимум температур кипения, смещенный в сторону воды (98.2—98.5% H_2SO_4, Томас и Баркер, 1928, Книтш, 1901).

В самое последнее время Гюльсман[1] в лаборатории проф. В. Бильца в Гановере при тщательном исследовании кривых плавкости нашел гидраты с 6 и 8 молекулами воды, плавящиеся с разложением при —54° и —62°. Первый из них отвечает гидрату, который был указан Д. И. Менделеевым по разрыву между производными II и III.

Таким образом на системе вода-серный ангидрид в общем подтверждается гениальный прогноз Д. И. Менделеева относительно существования разрывов сплошности в жидкой однородной среде. Здесь мы видим важный пример сложного равновесия, изотермы которого изображают различные стадии процесса диссоциации.

Чем прочнее, чем менее диссоциировано при данных условиях химическое соединение, тем резче выступают принадлежащие ему точки пересечения на линиях свойств в однородной среде.

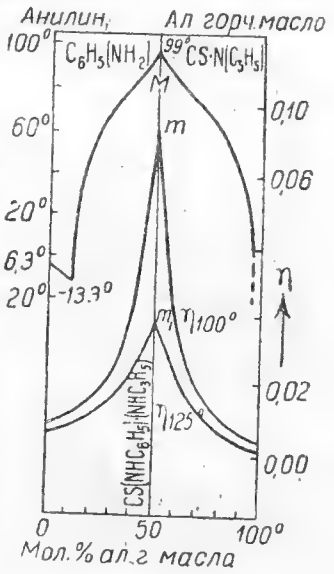
В развитие идеи Менделеева такие геометрические места неизменного состава были названы „сингулярными“ точками (points singuliers) по аналогии с кратными (узловыми) точками алгебраических

[1] O. Hülsmann. Zeit. anorg. Chem. **218**, 369, 1934.

кривых, в которых происходит пересечение двух (и более) ветвей, принадлежащих одной и той же непрерывной кривой.[1]

Особые точки Д. И. Менделеева являются первыми представителями сингулярных точек, которым принадлежат разрывы на диаграммах состав-свойство двойных систем. Они являются геометрической характеристикой закона кратных пропорций.

Кроме серной кислоты мы обладаем теперь рядом жидких равновесий с ясно выраженными сингулярными разрывами. Один из простейших образцов дает диаграмма образования уксусной кислоты из уксусного ангидрида и воды (Пикеринг, 1893, Курнаков, 1918; В. Я. Аносов, К. Р. Мищенко и С. И. Чербов, 1931).



Фиг. 2.

Начиная с 1912 г.[2] была систематически изучена обширная группа замещенных тиомочевин, которые являются результатом соединения вторичных аминов (A) с горчичными маслами (B) по общей схеме:

$$A + B = AB,$$

где AB — замещенная тиомочевина, причем реакция идет до конца с большим выделением теплоты. Названные вещества являются жидкостями, кристаллизующимися очень медленно или совсем не выделяющими кристаллов, поэтому весь процесс протекает в однородной жидкой среде. На изотермах внутреннего трения, удельного веса, электропроводности и других свойств обнаруживаются скачки и изломы, соответствующие молекулярному отношению компонентов 1:1 замещенной тиомочевины. Наглядный пример такого равновесия изображает система (фиг. 2), составленная из двух жидких при обыкновенной температуре веществ—анилина ($A = C_6H_5{\cdot}NH_2$) и аллилового горчичного масла ($B = CSNC_3{\cdot}H_5$). Они дают твердое соединение AB — аллилфенилтиомочевину, плавящуюся при 99° (Н. Н. Зинин, 1852), что ясно указывается кривой плавкости и изотермами внутреннего трения с сингулярными максимумами при 50% мол.

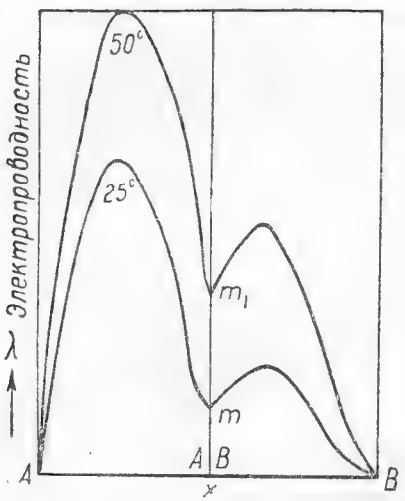
Чрезвычайно характерны изотермы электропроводности (λ) таких жидких систем (фиг. 3). Аналогично серной кислоте здесь соединению AB

[1] Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Х. О. **44**, 1964, 1912; Zeit. phys. Chem. **83**, 500, 1913. — Н. С. Курнаков. Сингулярные точки химических диаграмм. Изв. ИФХА, 5, 219, 1922; Zeit. anorg. Chem. **146**, 69, 1925.

[2] Н. Курнаков и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О. **44**, 1964, 1912; Zeit. phys. Chem. **83**, 481, 1913; Н. Курнаков и Н. Ефремов. Ж. Р. Х. О. **45**, 329, 1913; Zeit. phys. Chem. **85**,

или замещенной тиомочевине отвечают сингулярные минимумы электропроводности m и m_1, которые находятся между двумя максимумами, принадлежащими растворам этого соединения с А и В. Чем чище вещество АВ, тем более выражено пересечение ветвей в минимум изотерм.[1]

Обратно, присутствие таких сингулярных дальтоновских точек на линиях свойств должно служить необходимым признаком открытия определенных химических соединений в однородных системах. Жидкие смеси аминов с горчичными маслами дают убедительные примеры чувствительности этого метода. Здесь нет надобности прибегать к обычному способу перевеления жидкого тела в кристаллическое. Наоборот, чем медленнее кристаллизуется исследуемая жидкость, тем ниже температурный интервал измерений и тем отчетливее выступают сингулярные точки на диаграммах свойств. Кристаллизация жидкости является при таких условиях скорее затрудняющим моментом для применения данного способа.



Фиг. 3.

Аналогичная методика была впоследствии распространена на другие классы веществ и дала плодотворные результаты. Особый интерес представляют данные, которые позволяют перенести наши заключения о сингулярных разрывах в новую область твердых металлических растворов.

Принципиальная аналогия между жидкими и твердыми растворами не подлежит сомнению. Уже само название „твердые растворы", предложенное вант Гоффом[2] для твердых (кристаллических) фаз переменного состава, говорит за сходство основных свойств этих двух обширных групп.

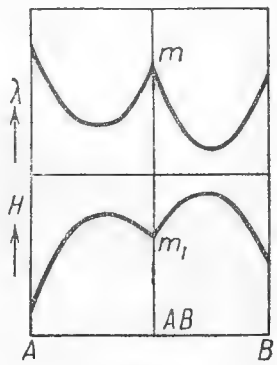
401. — Н. Курнаков и И. Квят. Ж. Р. Х. О. **46**, 1372, 1914; Zeit. phys. Chem. **88**, 401. — Н. Курнаков и С. Перельмутер. Ж. Р. Х. О. **47**, 492, 1915; Zeit. phys. Chem. **85**, 401. — Н. И. Степанов. ДРАН, 24, № 31, 1924; 97, 1925; Изв. ИФХА, **4**, 306, 1928; **6**, 257, 268, 1923. — Н. И. Степанов и С. В. Липин. ДРАН, 101, 1925; Изв. ИФХА, **4**, 324, 1928. — В. И. Николаев. Ж. Р. Х. О. **58**, 557. — N. S. Kurnakow u. W. I. Nikolaew. Zeit. phys. Chem. **130**, 193, 1927. — С. И. Чербов. Изв. ИФХА, **3**, вып. 1, 459, 1926. — Н. С. Курнаков и Е. Ф. Плаксина-Шишокина. Там же, **5**, 29, 1931. — Н. К. Воскресенская. Там же, **4**, вып. 1, 160, 1928. — Н. Я. Аносов. Там же, **3**, вып. 1, 379, 455, 1926. — Н. А. Трифонов. Там же, **3**, 424, 436, 1926. — Н. А. Трифонов с сотрудниками. Изв. Перм. биол. научн.-иссл. ин-та **7**, вып. 7, 343, 1931.

[1] Н. К. Воскресенская. Метил- и этиланилин с аллиловым горчичным маслом. Изв. ИФХА, **4**, вып. 1, 176, 180 (1928). — Н. С. Курнаков и О. Ф. Мощен, 1929 (печатается).

[2] J. H. vant Hoff. Zeit. phys. Chem. **5**, 322, 1890.

Точно так же, как для жидких систем, исследование диаграмм состав-свойство металлических твердых растворов дает указания на пересечение линий свойств в сингулярных точках, характеризующих выделение новых фаз, которые принадлежат определенным химическим соединениям.

Для примера можно привести диаграммы электропроводности (λ) и твердости (H) непрерывных твердых растворов двойной системы A-B, дающей определенное соединение (фиг. 4), которое образует твердые растворы своими компонентами.



Фиг. 4.

Правильности, найденные (Ле Шателье, Курнаковым и Жемчужным, Гюртлером) для соответствующих диаграмм, указывают нахождение сингулярных точек соединения на пересечении отдельных ветвей в относительном максимуме m для электропроводности и минимуме m_1, для твердости.

Первые примеры подобных отношений были установлены для систем Mg-Cd (Уразов, Грубе), Mg-Ag (Курнаков и Смирнов) и на сплавах золота с медью (Курнаков, Жемчужный и Заседателев), изученных впоследствии целым рядом исследователей (Бейн, Зедштрем, Тамман и Гейслер, Грубе с сотрудниками, Борелиус, Зееман, Курнаков и Агеев).

В последнее время работами Институтов платинового и физико-химического анализа Академии Наук СССР можно считать установленным, что аналогические превращения имеют широкое распространение среди твердых растворов металлов платиновой и железной групп. Разрывы сплошности свойств при выделении интерметаллических соединений найдены для сплавов платины с медью, железом, хромом; родия и палладия с медью; железа с палладием и хромом.

В качестве примера можно привести диаграммы состав-свойство системы платина-медь (фиг. 5 и 6) (Деринкель, 1907,[1] Курнаков и Немилов, 1931[2]).

Обзор работ Платинового института над металлическими твердыми растворами в рассматриваемой области был сделан В. А. Немиловым в докладе выездной сессии Академии Наук, в Свердловске, посвященной Урало-Кузнецкой проблеме.[3]

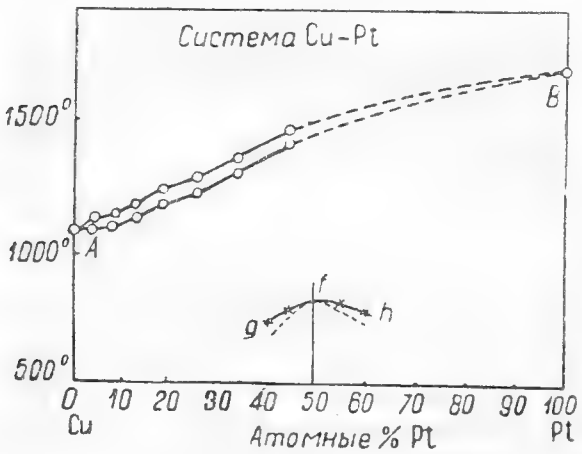
Кривые плавкости (AB), а также твердости (KLM) и электросопротивления (ABC) для закаленного состояния характеризуют непрерывную

[1] Doerinkel. Zeit. anorg. Chem. **54**, 333, 1907.

[2] Н. Курнаков и В. Немилов. Изв. Платин. ин-та **8**, 5, 1931; Zeit. anorg. Chem. **210**, I, 1933.

[3] Изв. Института по изучению платины и др. благородных металлов, вып. 3—13, 10, 1932.

изоморфную смесь компонентов (фиг. 5). Но термический анализ уже указывает наличность превращения *gfh* в области 50% ат. (около 808°), связанного с образованием соединения CuPt. Поэтому на изотермах S_{25} твердости *KRNOPQM*, электросопротивления *ADEGHC* (Иогансен и Линде, 1927; Курнаков и Немилов, 1931) сплавов, отожженных ниже температуры превращения, ясно отличаются сингулярные минимумы *P* и *G*, принадлежащие ординате атомного отношения 1:1 (фиг. 6). Характерная микроструктура сплавов этого состава вполне подтверждает названное распадение. Новая методология приобретает в настоящее время большое теоретическое и практическое значение при исследовании обширной области качественных и конструктивных сталей, которые представляют не что иное, как разнообразные комбинации твердых растворов с хромом, никкелем, марганцем, вольфрамом, ванадием и другими металлами.



Фиг. 5.

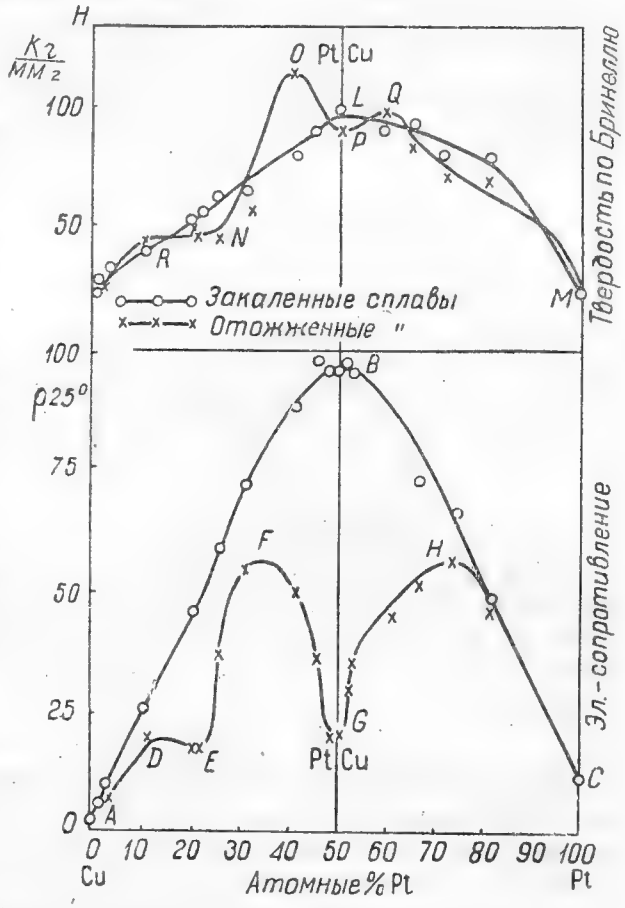
Из приведенных данных следует, что сингулярные разрывы доставляют основной материал для суждения о генезисе химических соединений в однородной среде.

Особенно замечательно единство геометрического строения диаграмм жидких и твердых растворов, несмотря на разнообразие природы получающихся веществ. С точки зрения качественной геометрии или топологии изотермы электропроводности фиг. 3 и электросопротивления фиг. 6 при образовании замещенной тиомочевины *AB* и интерметаллического соединения CuPt из своих компонентов представляются одинаковыми.

Полученные при этом молекулярные и атомные комплексы постоянного состава обладают наибольшей степенью физико-химической однородности чистых веществ в равновесной системе; им принадлежат относительные минимумы и максимумы соответствующих величин электрической и металлической проводимости.

Такие тела играют роль вторичных компонентов в новых системах, на которые распадается первичная диаграмма при сечении координатной оси состава на две части в особой или сингулярной точке при 50% мол.

Учение о подвижном равновесии, введенное в химию Бертолле, есть не что иное, как применение геометрической идеи непрерывности к химическим превращениям. В геометрии непрерывность изменений фигур характеризует самые общие преобразования пространства, которыми занимается топология (Analysis situs). Последняя имеет своим предметом изучение геометрических фигур независимо от вида кривых и поверхностей и независимо от понятий меры и величины. Поэтому топологию называют также качественной или неметрической геометрией. Кроме идеи непрерывности она полагает в основу порядок расположения (ordre de distribution) или отношение „между“ для геометрических фигур. При этом исследуются такие отношения фигур, которые остаются неизменными или инвариантными при самых общих пространственных преобразованиях.

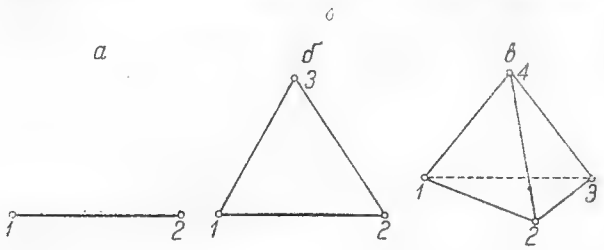


Фиг. 6.

Диаграмма физико-химического анализа состав-свойство представляет геометрическую фигуру, которая является замкнутым комплексом точек, линий и поверхностей. Таким названием в топологии обозначают фигуры, ограничивающие часть поверхности или пространства. Учение о равновесной диаграмме составляет особую область приложения комбинаторной топологии, где понятию „комплекс“ соответствует понятие „система“, образованная различным числом компонентов или слагающих. По отношению к составу, одно-двух-трехточечным комплексам топологии отвечают унарные, двойные, тройные химические системы из 1, 2, 3 и т. д. компонентов. Так прямолинейный отрезок между двумя точками 1 и 2 (фиг. 7*a*) изображает состав раство-

ров двойной системы, образованной компонентами 1 и 2. Аналогичным путем точки, расположенные внутри плоского треугольника 1, 2, 3 и тетраэдра 1, 2, 3, 4 (фиг. 7 *б*, *в*) будут представлять составы тройных и четверных систем. Для представления равновесия пяти компонентов необходимо прибегнуть к пентатопу или фигуре, которая имеет пять угловых точек, расположенных в пространстве четырех измерений. Эти основные координатные фигуры химических систем являются простейшими топологическими комплексами из 1, 2, 3... n точек в соответствующих пространствах $(n-1)$ измерений, поэтому их называют „симплексами" (Simplex) с символами $S(1)$, $S(2)$, $S(3)$...

Число геометрических элементов—точек (α_0), линий (α_1), плоскостей (α_2) и т. д., участвующих в строении симплекса $S(n)$, выражается числами арифметического треугольника Паскаля (Blaise Pascal, 1665), его n-ой горизонтальной строкою, которая указывает количество сочетаний $S(n)$ из n компонентов по m (где $m=1, 2... n$) или число соответственных (унарных), двойных, тройных и т. д. систем, слагающих химическое равновесие из n компонентов.[1] Так, например, строение трехмерного симплекса четверной системы или тетраэдра $S(4)$ может быть изображено символом (табл. 1):



Фиг. 7.

ТАБЛИЦА 1

Геометрические элементы тетраэдра $S(4)$	α_0	α_1	α_2	α_3
Их число	4	6	4	1

Число измерений $n-1$ симплекса $S(n)$ на единицу менее числа компонентов равновесной системы.

При термических равновесиях состав-температура $[S(n), t]$ химическая диаграмма является пересечением двух комплексов: 1) координатного симплекса $S(n)$ и 2) фазовой En звезды с эвтектической точкой в центре.

Фазовый эвтектический комплекс определяет изменения температуры плавления (растворимости) фаз, участвующих в равновесии в зависимости от состава. Он представляет открытую геометрическую фигуру „звезду"

[1] См. Н. С. Курнаков. Топология химической диаграммы. Доклад на Всесоюзной конференции по физико-химическому анализу 24 X 1933 г. Изв. сектора физ.-химич. анализа, **8**, 15, 1936.

(étoile, Star), температурная проекция которой на координатный симплекс $S(n)$ является фигурой, взаимной с этим симплексом.

Для прямолинейного симплекса двойных равновесий (фиг. 7 *а*) фазовая звезда состоит из двух линий, пересекающихся в эвтектической точке E_{12} (фиг. 8). В тройной и четверной системах (фиг. 9 *а, б* и фиг. 10) эвтектический комплекс изображен в проекции на соответствующие симплексы — треугольник 1, 2, 3 и тетраэдр 1, 2, 3, 4.

Эвтектическая точка или центр звезды E отвечает симплексу $S(n)$; каждой вершине последнего $S(1)$ принадлежит ячейка E_n проекции взаимного эвтектического комплекса. Вообще ячейке симплекса $S(i)$ соответствует в проекции эвтектической ячейки E_{n-i+1} ($i=1, 2 \ldots n$), т. е. сумма индексов i и $n-i+1$ равна постоянной величине $(n+1)$.

Примером могут служить символы взаимных комплексов четверной системы (табл. 2):

ТАБЛИЦА 2

Геом. элементы комплекса	α_0	α_1	α_2	α_3
Симплекс; тетраэдр $S(4)$	$S(1)$	$S(2)$	$S(3)$	$S(4)$
Число геометр. элементов	4	6	4	1
Проекция взаимн. эвтект. звезды $E4$	$E1$	$E2$	$E3$	$E4$
Число геометр. элементов	1	4	6	4

Как видно в табл. 2, числа для геометрических элементов взаимной эвтектической звезды расположены в обратном порядке по сравнению с соответственными величинами координатного симплекса. С другой стороны, сложение чисел в вертикальных столбцах для тетраэдра и взаимной ему звезды дает ряд величин 5, 10, 10, 5, отвечающих пентатопу пятерной системы в следующей горизонтальной строке треугольника Паскаля.

Видоизмененная схема треугольника Паскаля представлена на табл. 3 в приложении к равновесиям, содержащим 1—6 компонентов. Каждой системе отвечают две горизонтальных строки: а) для геометрических элементов координатного симплекса и б) взаимной эвтектической звезды.

Последовательность в геометрическом составе симплексов и звезд является весьма замечательной. Она указывает общий путь для построения химической диаграммы для любого количества компонентов.

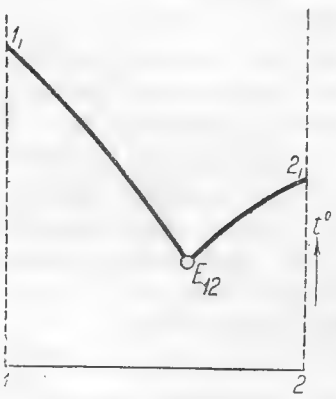
Для всех фазовых звезд число одномерных элементов или линейных лучей, а также $(n-1)$-мерных, сходящихся в эвтектическом центре E, равно числу n компонентов. Поэтому можно различать двух-, трех-, четырех-лучевые звезды и т. д., как это схематически представлено для двойной (фиг. 8), тройной (фиг. 9 *а, б*) и четверной (фиг. 10) систем.

ТАБЛИЦА 3

Треугольник Паскаля в приложении к равновесным системам

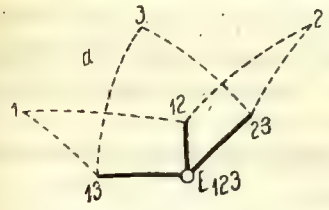
Число компонентов системы N	$(n-1)$-мерные комплексы: а) координатный симплекс $S(n)$ б) проекция взаимной эвтектической звезды E_n	Число геометрических элементов с измерениями 0, 1, 2 . . . $(n-1)$					
		α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
1	$S(1)$	1					
	E_1	1					
2	$S(2)$	2	1				
	E_2	1	2				
3	$S(3)$	3	3	1			
	E_3	1	3	3			
4	$S(4)$	4	6	4	1		
	E_4	1	4	6	4		
5	$S(5)$	5	10	10	5	1	
	E_5	1	5	5	10	5	
6	$S(6)$	6	15	20	15	6	1
	E_6	1	6	15	20	15	6

Начальными точками таких лучей являются эвтектики равновесий из $n-1$ компонентов, а конечными — эвтектические центры звезд, где происходит одновременная кристаллизация всех n составных частей. Например, для тройной системы 123 фиг. 9 *а, б* изображают проекцию эвтектической звезды на плоскость координатного треугольника и ее перспективный вид. Три линейные луча звезды начинаются в двойных эвтектиках 12, 13, 23 и заканчиваются в тройной эвтектической точке E_{123}. В состав такой звезды входят также три поверхности выделения компонентов, исходящие из их точек плавления 1, 2, 3.

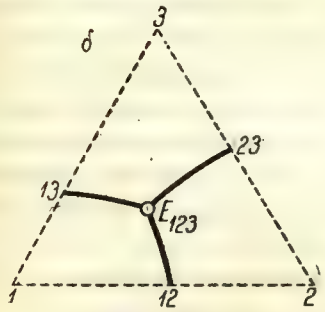


Фиг. 8.

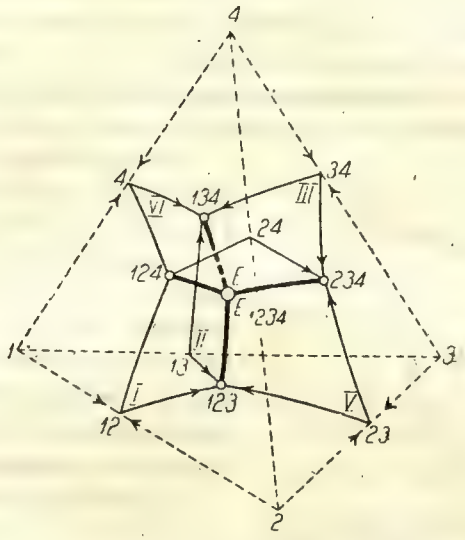
Более сложное строение эвтектической звезды четверной системы с четырьмя линейными лучами, шестью поверхностями и четырьмя объемными лучами представлено на фиг. 10 в проекции на соответствующий симплекс-тетраэдр. Для наглядности центральная звезда и ее объемные лучи изображены отдельно (фиг. 11).



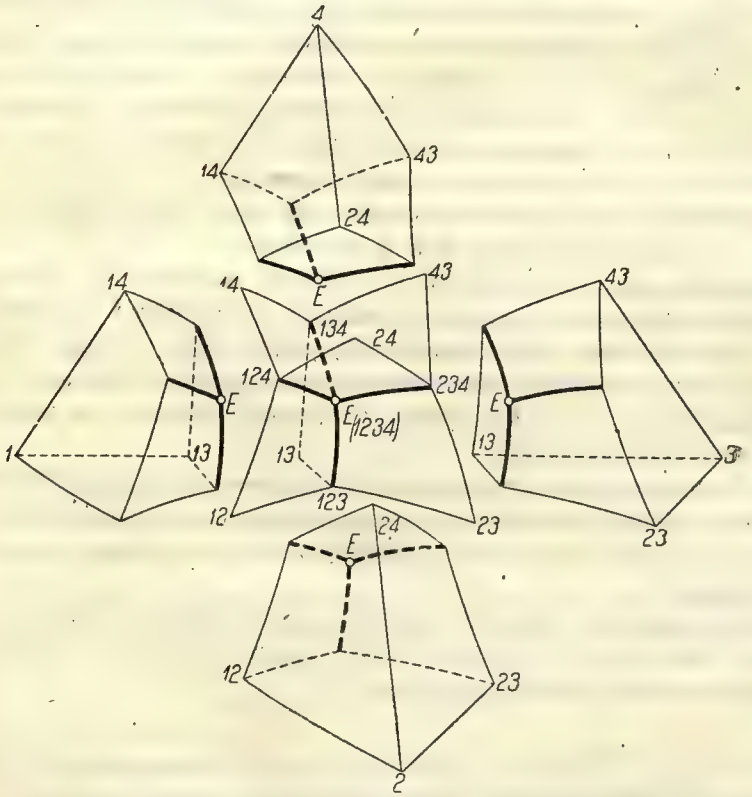
Фиг. 9 *а*.



Фиг. 9 *б*.



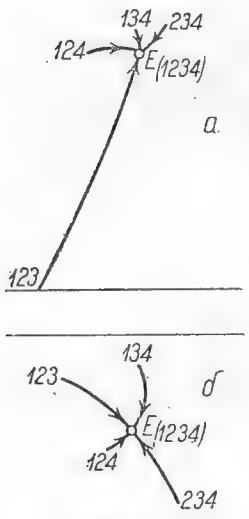
Фиг. 10.



Фиг. 11

Характерная форма линейной эвтектической звезды четверного сплава Sn(1)-Pb(2)-Cd(3)-Bi(4) (металла Вуда), определенная Н. Парравано и Г. Сировичем, представлена на фиг. 12 *а* и *б* в вертикальной и горизонтальной проекции.[1]

В термических равновесиях каждому симплексу отвечает взаимная фазовая звезда с эвтектической точкой в центре.



Фиг. 12.

Координатные симплексы принадлежат первичным или примитивным равновесиям растворного типа, без выделения новых химических соединений. Их пространство однородно, не имеет диагональных линий и плоскостей, которые определяют вторичные реакции в системе. Наблюдая различные стадии образования соединения, можно заметить изменения в однородности пространства симплекса и последовательно проследить этот процесс на диаграммах свойств.

В двойных системах реакция соединения:

$$A + B = AB,$$

идущая до конца, характеризуется появлением рациональной сингулярной точки, которая производит деление или „сечение“ прямолинейного симплекса на две вторичных системы. При этом получается новый комплекс — линейное сингулярное „древо“ из двух отрезков.[2]

Типическим примером таких линейных древ состав-свойство могут служить рассмотренные ранее фиг. 2, 3, 5, 6.

Представление о сингулярном сечении значительно расширяется с переходом от двойных систем к тройным, четверным и высшим равновесиям, определямым симплексами $S(3)$, $S(4)$, $S(5)\ldots S(n)$. Сингулярные точки превращаются при этом в ряд секущих элементов — в линии, плоскости, объемы — с измерениями на единицу меньше, чем размерность соответственного симплекса.

В тройной системе секущими элементами являются прямые линии, проходящие через сингулярные точки двойных и тройных соединений, причем происходит деление или „триангуляция“ первичного треугольника на вторичные.

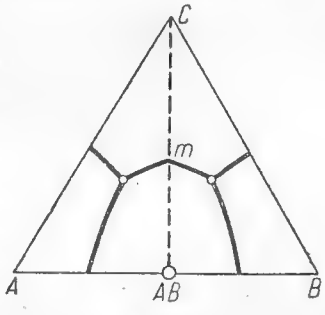
Существующий опытный материал показывает, что число и расположение сингулярных секущих линий при химической триангуляции подчиняется определенным правилам:

[1] N. Parravano. Conférences publiées par la Société Chimique de France 1925—1926, г. 21. Состав четверной эвтектики: 10.1% Cd, 13.1% Sn, 27.3% Pb, 49.5% Bi.

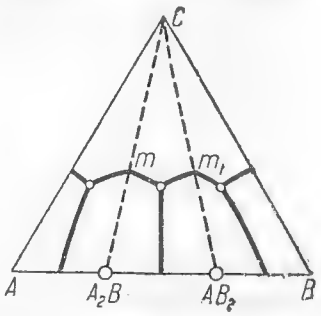
[2] Термин „древо“ принадлежит английскому математику Кели (Cayley, 1857).

1. Секущие получают свое начало во всех точках (полюсах) двойных и тройных соединений данной системы.

2. Точки пересечения секущих друг с другом и сторонами первичного треугольника должны соответствовать стабильным или лабильным формам реально существующих соединений. В противном случае число секущих оказывается более действительного.



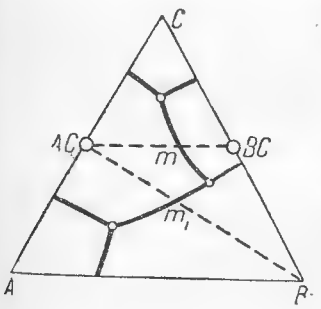
Фиг. 13.



Фиг. 14.

Соположением секущих и вторичных треугольников получаются плоские древа или „карты", которые дают наглядные изображения реакций растворения, соединения, замещения и обмена.

При этом каждому вторичному треугольнику отвечает взаимный фазовый комплекс или трехлучевая эвтектическая звезда.[1] Фиг. 13, 14, 15 являются примерами триангуляции посредством одной и двух секущих на два и на три вторичных треугольника, причем диаграммы фиг. 13 и 14 отвечают простому растворению в нейтральном растворителе C одного соединения AB (фиг. 13) и двух соединений A_2B и AB_2 (фиг. 14), принадлежащих к двойной системе AB. Общее поле растворителя соприкасается со всеми другими полями диаграммы.



Фиг. 15.

При двух соединениях AC и BC (фиг. 15), расположенных на двух различных сторонах основного треугольника, одна из секущих проходит параллельно стороне треугольника; мы имеем здесь особый тип вытеснения или замещения, отвечающий реакции, которая совершается в зависимости от устойчивого положения сингулярной второй секущей внутри трапеции (четырехугольника) A—AC—BC—C в направлениях:

$$A + BC \rightarrow B + AC \text{ (фиг. 15)} \quad \text{или} \quad B + AC \rightarrow A + BC.$$

К этому типу реакций вытеснения принадлежат вытеснения брома хлором из солей, а также известная в металлургии осадительная плавка железом сернистых свинцовых руд (Г. Г. Уразов):[2]

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

[1] Сингулярные секущие показаны на чертежах прерывистыми, а фазовые древа — сплошными толстыми линиями.

[2] Журнал Метал. общества 1929 г., № 1 (Общее собрание 12 X 1928). Этот случай усложнен образованием двух жидких слоев.

Линейным сингулярным древам секущих соответствуют фазовые древа эвтектических линий, которые пересекаются с первыми в седловинных точках фан Рина m и m_1 (фиг. 13, 14, 15). Такие точки впервые появляются в тройных системах; вместе с сингулярными точками они являются геометрической характеристикой закона кратных пропорций. При недиссоциированных соединениях пересечение эвтектических линий друг с другом в седловинных точках m и m_1 совершается под углом (фиг. 13 и 14).

Из сравнения фиг. 14 и 15 видно, что при одинаковом числе секущих и вторичных треугольников, соответственные плоские древа различаются расположением секущих, которые образуют особые сингулярные древа, составленные из двух пересекающихся линейных отрезов. В фиг. 14, характеризующей тип растворения соединений, центр сингулярной звезды принадлежит вершине основного треугольника, занимаемой растворителем С. В трапецоидальной диаграмме типа вытеснения (фиг. 15) этот центр находится в полюсе сложного тела АС, составные которого способны к вытеснению под влиянием компонентов.

Сравнивая с изомерным расположением атомов в молекуле, такое различие в химических отношениях равновесных древ фиг. 14 и 15, обладающих одинаковым числом топологических элементов, но различным расположением секущих, можно назвать топологической изомерией химических реакций.

Как известно, формулы строения молекул с открытыми цепями представляют линейные древа, в которых линейные отрезки соответствуют валентностям или связям атомов.[1] Таким образом в триангуляционных древах открывается новая область приложения топологии для наглядного изображения различий в химических реакциях.

Сравнительное изучение древ тройной системы при правильной триангуляции приводит к выводу о существовании соотношений между главными элементами химической карты: числом двойных и тройных соединений c_2 и c_3, числом секущих линий q, вторичных треугольников k, эвтектических и седловинных точек (фан Рина) m:

$$q = m = c_2 + 3c_3 \tag{1}$$

$$k = E = 1 + c_2 + 2c_3 \tag{2}$$

$$k = q + 1 - c_3 \tag{3}$$

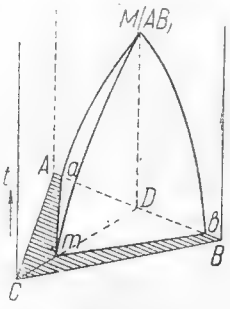
Из этих формул 1, 2, 3 следует, что изомерия в расположении секущих не влияет на число вторичных треугольников.[2]

[1] Cayley. Reports of British Association, p. 259, 1875; Papers, **9**, 428; **10**, 598; **11**, 365.— Delanoy. Bull. Soc. chimique (3) **11**, 239, 1894. — Н. С. Курнаков. Изв. ИФХА, **3**, 545 — 552, 1927; Zeit. anorg. Chem. **169**, 133, 1928.

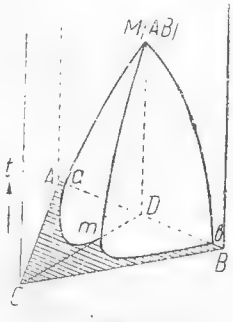
[2] Первая попытка определения соотношений между числом вершин перевальных (седловинных) точек и впадин топографического ландшафта была сделана Кл. Масквеллом [Philos. Magazine (4), **40**, 421, 1870].

В тесной связи с сингулярными секущими в тройных системах находится существование новых топологических элементов — сингулярных ребер и складок, которые являются геометрическими местами разрывов и пересечений поверхностей свойств.[1]

Если к системе A-B, например анилин-аллиловое горчичное масло (фиг. 2), прибавить третий компонент C — бензол, то диаграмма состав-температура (фиг. 16) выразится в виде трехгранной призмы, которая имеет основанием координатный треугольник состава *ABC*, а параллельно ребрам отложена температура (*t*). На грани двойной системы *A-B t* расположена кривая плавкости недиссоциированного соединения *AB* (аллилфенил-тиомочевины) в виде двух ветвей, пересекающихся в максимуме *M*. В присутствии третьего тела C (бензола) происходит понижение температуры плавления AB по логарифмической линии *Mm*, которая представляет характерное сингулярное ребро двух крыльев пространственного поля кристаллизации вещества AB в тройной системе. Форма складки указывается изотермой плавкости (растворимости) *amb*, состоящей из двух прямых линий, пересекающихся под выступающим углом в точке *m* на сингулярном ребре *Mm*, при постоянном рациональном отношении $A:B=1$. Оба крыла такой антиклинальной складки[2] *Mm* представляют одну и ту же пространственную поверхность кристаллизации *AB* и в присутствии бензола-растворителя.



Фиг. 16.



Фиг. 17.

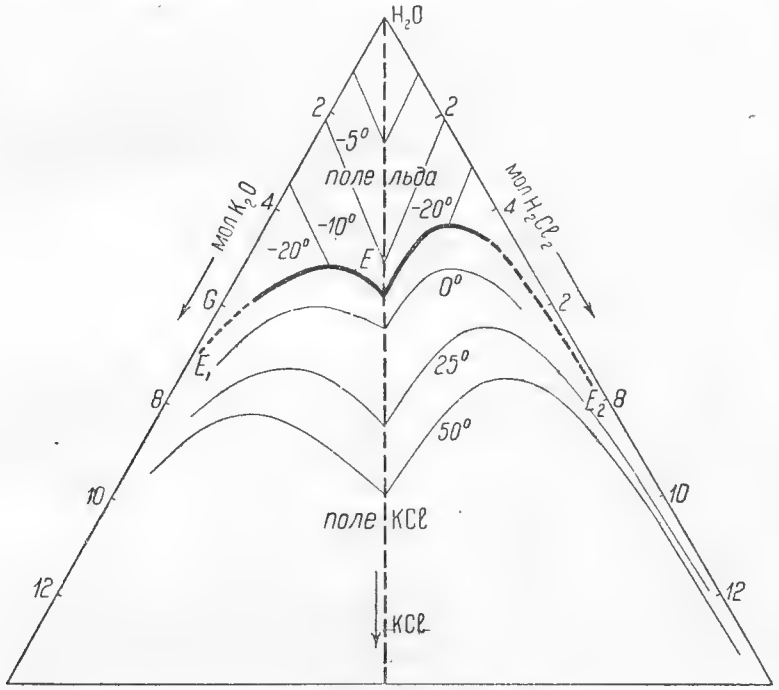
Замечательную форму представляет синклинальная складка фиг. 17, которая наблюдается в реакциях образования солей при нейтрализации оснований кислотами в насыщенных водных растворах. Здесь обе ветви изотермы взаимно пересекаются в точке *m* под входящим углом, в отличие от выступающего угла антиклинали фиг. 16. Чем менее диссоциировано соединение AB, чем больше выделяется теплоты при его образовании, тем отчетливее проявляется угол пересечения крыльев складки.

Фиг. 18 изображает синклинальные изотермы 0—50° для поля выделения хлористого калия. Как видно, сингулярная секущая этой соли продолжается за пределы криогидратной линии E_1EE_2 в поле замерзания

[1] Первая сингулярная складка с выступающим ребром для тройных равновесий была наблюдена на системе: толуол-анилин-аллиловое горчичное масло (Н. С. Курнаков и Квят. Ж. Р. Х. О. **44**, 470, 1912; Изв. СПб. Политехн. ин-та, **20**, 661, 1913).

[2] По аналогии с соответственными геологическими терминами для складок земной коры.

растворителя, т. е. льда, где наблюдается ясно выраженное антиклинальное ребро с прямолинейными изотермами, взаимно пересекающимися под выступающим углом. Аналогичные отношения свойственны также галоидным и азотнокислым солям натрия, калия, лития и аммония при насыщении водных растворов кислот — соляной, азотной — соответственными основаниями.



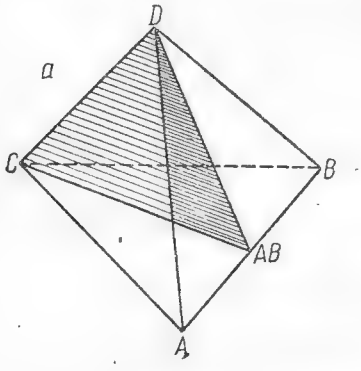
Фиг. 18.

В системе NH_3-HNO_3-H_2O на азотнокислом аммонии можно было проследить с понижением температуры от 130° до —10° различные степени перехода между двумя основными типами складок (фиг. 16 и 17), от антиклинали к „смешанным“ формам (Н. С. Курнаков и М. И. Равич).

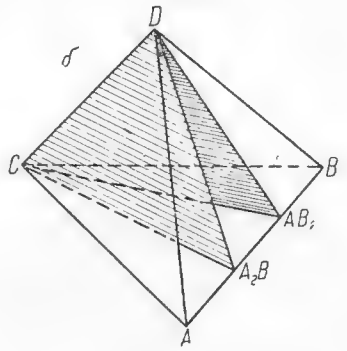
Образование складок в поле растворителя было указано впервые работами Н. И. Степанова для смесей нафталина с анилином и аллиловым горчичным маслом. Очень интересно, что в некоторых случаях секущие проявляются в ледяном поле даже отчетливее, чем в поле кристаллизации самого соединения, что может служить способом для нахождения недиссоциированных комплексных солей. Нам известны ледяные поля не только с одной секущей (типа фиг. 13), но с сингулярными звездами, составленными из двух (фиг. 14) и трех лучей. Наглядный пример последних равновесий дает важная для агрономических целей система K_2O-P_2O_5-H_2O, в которой лучи сингулярной звезды принадлежат трем фосфатам различного замещения — KH_2PO_4, K_2HPO_4 и K_3PO_4.

Не подлежит сомнению, что исследование складок является в настоящее время общим методом для открытия сингулярных секущих в тройных и высших равновесиях при самых разнообразных реакциях.[1]

Дальнейшее расширение этого плодотворного приема представляют четверные системы, в которых секущим элементом является сингулярная плоскость, проходящая через сингулярные точки и линии.



Фиг. 19*а*.



Фиг. 19*б*.

При этом получается деление первичного тетраэдра на вторичные, или тетраэдрация. Простейшая тетраэдрация растворного типа представлена на фиг. 19 (*а*, *б*). Секущие треугольника идут из вершины нейтрального растворителя C к точкам одного и двух двойных соединений — AB; AB_2 и A_2B, находящихся на ребре AB.

Когда секущая плоскость проходит параллельно противоположным ребрам тетраэдра AB и XY и в одинаковом расстоянии от них, то весь тетраэдр $ABXY$ (фиг. 20 *а*) разделяется на два пространственных трапецоэдра с общим сингулярным сечением в виде квадрата, в вершинах которого расположены четыре солеобразных вещества AX, AY, BY, BX, способные к реакции взаимного обмена:

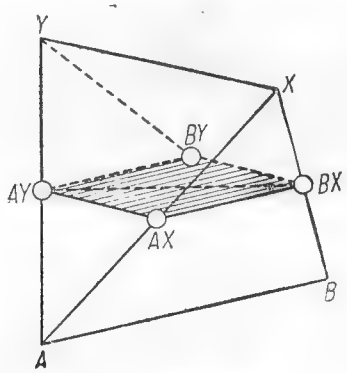
$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX.$$

Направление реакции в ту или другую сторону зависит от положения секущих $AX — BY$ или $AY — BX$, которые разделяют квадрат на два

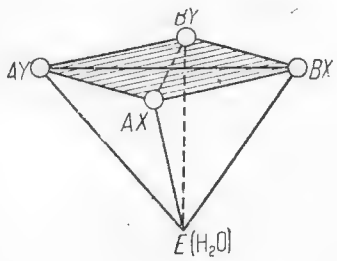
[1] Н. И. Степанов. Доклады Академии Наук 31, 1924; 97, 1925; Изв. ИФХА, 4, 306, 1928; **6**, 257, 268, 1933. — Н. И. Степанов и С. В. Липин. Доклады Академии Наук, 101, 1925. — Н. С. Курнаков и Т. А. Генке. Доклады Академии Наук, 166, 1924. — Н. С. Курнаков и В. И. Николаев. Доклады Академии Наук, 145, 1924; Zeit. phys. Chem. **130**, 193, 1927. — В. И. Николаев. Доклады Академии Наук, 59, 1926; Ж. Р. Х. О. **58**, 553, 557, 1926; **60**, 893, 1928. Zeit. anorg. Chem. **181**, 249, 1929. — В. И. Николаев и М. И. Равич. Журн. общ. химии, 785, 1931. — Н. С. Курнаков и Б. А. Муромцев. Доклады АН, 1927, 262. — Н. С. Курнаков и Е. Ф. Плаксина-Шишокина. Изв. ИФХА **5**, 29, 1931. — Н. С. Курнаков и М. И. Равич. Там же, **6**, 169, 1933. — А. Г. Бергман и Н. С. Домбровская. Ж. Р. Х. О. **61**, 1459, 1475, 1929. — А. П. Ростковский. Там же, **61**, 89, 595. — А. П. Палкин. Там же, **62**, 57.

треугольника, образующих плоское древо обменного разложения. Два пространственных трапецоэдра, на которые разделяется первичный тетраэдр (фиг. 20 *а*), аналогичны плоской трапеции вытеснения тройной системы (фиг. 15) и воспроизводят тот же тип реакций.

Равновесие квадрата взаимного обмена заключает три независимые солеобразные тела, так как четвертая точка квадрата не является независимой, а определяется из первых основных точек. Если прибавить четвертый независимый компонент E (фиг. 20 *б*) в форме воды или другого



Фиг. 20*а*.



Фиг. 20*б*.

растворителя, то мы получаем известную квадратную пирамиду, предложенную вант Гоффом и Лёвенгерцем[1] для изображения соляного обмена в водных растворах взаимных систем. Как видно, такая пирамида представляет трехмерное древо растворного типа, сложенное из двух трехгранных пирамид с общей вершиной в точке растворителя — воды E.

В качестве примера равновесий взаимной системы безводных солей $AX — BY$ можно привести схематическую карту или проекцию химического ландшафта с термическими горизонталями (фиг. 21). При этом сингулярная секущая $AY — BX$ определяет проекции гребней двух антиклинальных хребтов и является геометрическим местом пересечения изотерм для полей кристаллизации соединений AY и BX. Эта секущая делит основной квадрат химической карты на два отдельных треугольника с термическими впадинами (мульдами) в эвтектических точках E_1 и E_2. На той же линии в седловинной или перевальной точке фан Рина m встречаются также срединные эвтектические линии или тальвеги химических долин E_1m и E_2m.

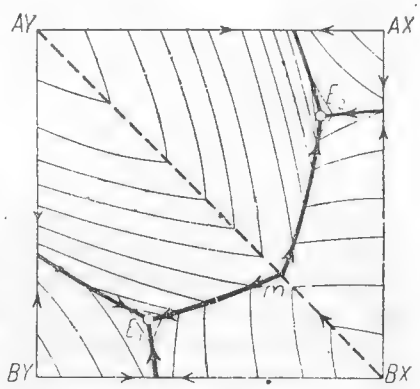
Приведенная простейшая форма химического ландшафта взаимных систем пока еще не воспроизведена экспериментально, но в работах А. Г. Бергмана[2] и его сотрудников найден ряд примеров, близко подходящих

[1] Löwenherz. Zeit. phys. Chem. **13**, 459, 1894.

[2] А. Г. Бергман и Н. С. Домбровская. Ж. Р. Х. О. **61**, 1459 (1929).

к теоретической форме. При изученных равновесиях $TlNO_3 + KBr$, $TlNO_3 + KI$ (А. Ростковский,[1] А. Палкин[2]) наблюдаются усложнения, которые связаны с разделением однородной жидкости на два слоя.

Несмотря на кажущееся усложнение объектов исследования в четверных и высших системах, мы здесь встречаемся с самыми распространенными реакциями, происходящими в водных растворах при обычных температурных условиях. Можно сказать, что систематическое изучение большинства процессов общей и аналитической химии начинается с четверных равновесий.



Фиг. 21.

Особый интерес вызывают древа, принадлежащие определенным химическим реакциям:

а) древа двойных и комплексных солей,

б) древа гидратации и обезвоживания,

в) древа взаимных соляных систем.

В этих направлениях в настоящее время в лабораториях Академии Наук и в других исследовательских учреждениях Союза идет громадная коллективная работа, которая имеет значение не только для теоретических вопросов общей химии, но вызывается запросами планового строительства нашей химической промышленности.

Большую важность представляют диаграммы технологических процессов при испарении морской воды, озерных рассолов Арало-Каспийского бассейна, равновесий при переработке соликамских сильвинитов, хибинских апатитов, удобрительных веществ, глауберовой соли Карабугаза, превращений в твердых растворах легких и тяжелых металлов.

Геометрические методы физико-химического анализа указывают здесь новые пути и открывают перед топологией обширное поле для самых разнообразных приложений.

В настоящее время мы должны с полным удовлетворением признать, что особые точки Д. И. Менделеева были, почти полвека тому назад, первыми представителями сингулярных секущих элементов в равновесных системах. Они послужили основанием для топологии химической диаграммы — той мощной дисциплины, которая связывает геометрические преобразования пространства и химические превращения вещества в одно общее, неразрывное целое.

[1] А. Ростковский. Ж. Р. Х. О. **61**, 97, 1929.
[2] А. Палкин. Ж. Р. Х. О. **62**, 59.

N. S. Kurnakov

LES POINTS REMARQUABLES DE D. I. MENDELÉEV DANS LA THÉORIE DES SOLUTIONS ET LA TOPOLOGIE DU DIAGRAMME CHIMIQUE

Les propriétés des solutions ont captivé l'attention de D. I. Mendeléev toute sa vie. Dès la première période de son activité scientifique, dans son important travail expérimental „De la combinaison de l'alcool avec l'eau" (1865) il exprimait l'opinion que les composés chimiques définis, soumis à la loi des proportions multiples, ne représentent qu'un cas particulier des composés indéfinis ou solutions. Par la suite, dans les „Principes de Chimie" et notamment dans son classique mémoire „Recherches sur les solutions aqueuses d'après le poids spécifique" (1887), il perfectionne la méthode de ces mêmes recherches et accumule une vaste collection de faits. Les valeurs du poids spécifique (S) obtenus en faisant varier d'une façon continue la composition (p) de la solution amène Mendeléev à l'existence de „points remarquables" ou de ruptures de continuité, caractérisant des combinaisons moléculaires déterminées. Les dites représentations géometriques doivent être comprises dans le nombre des „points remarquables" — tels que maxima, minima, points d'inflexion etc. — dont l'importance est évidente pour caractériser les équilibres chimiques.

Précédemment ces représentations avaient été envisagées par Hermann Kopp,[1] qui a étudié les points remarquables sur diverses courbes composition-propriété pour les systèmes liquides homogènes constitués par deux composants. Parmi ces points Kopp distinguait deux catégories: à la première se rapportent les maxima, minima et points d'inflexion qui se manifestent immédiatement à l'examen de la courbe même; la deuxième catégorie est formée par les combinaisons, pour lesquels la propriété donnée présente les écarts les plus grands d'une ligne fictive reliant des moyennes arithmétiques.

Des progrès de première importance sont dûs à D. I. Mendeléev dans ce domaine. Le calculateur de génie a signalé des voies nouvelles pour le traitement numérique des données d'observation et pour la découverte de régularités stéchiométriques.

[1] Hermann Kopp. Über die Modifikation der mittleren Eigenschaft oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ihrer Bestandteile. Frankfurt a. M. 1841.

Il propose de distinguer deux groupes de propriétés des solutions, propriétés intégrales et différentielles.[1] Le poids spécifique s, par exemple, le volume spécifique $1/s$ et d'autres propriétés se rapportent au nombre des propriétés intégrales, observables directement, ou s'obtiennent par le calcul de résultats de l'expérience, tandis que les accroissements du poids spécifique correspondant avec le changement de la composition, c.-à-d. les dérivées ds/dp, de même que les accroissements des volumes par échauffement dv/dt, font partie des propriétés différentielles, vu qu'elles expriment non pas le phénomène même, tel qu'il s'accomplit dans la nature, mais ses changements avec la composition de la solution, de la température etc. pris comme facteurs d'équilibre.

Une attention toute spéciale est donnée au caractère rectiligne de la variation des dérivées ds/dp suivant la composition du système en pourcentage, cette variation s'exprimant non pas en une seule, mais en plusieurs lignes droites séparées. Les discontinuités séparant ces droites correspondaient à des hydrates déterminés.

Il est à remarquer que la méthode de mise en évidence des hydrates dans les solutions aqueuses appliquée par Mendeléev n'a pas obtenu tout d'abord une reconnaissance générale. On a constaté qu'une vérification minutieuse des données expérimentales ne laissait rien voir en fait de sauts ou de ruptures dans les dérivées. Cela concerne notamment le système alcool éthylique-eau. A. Doroševsky,[2] dans une monographie étendue consacrée à cette question, arrive à la conclusion que les courbes intégrales et différentielles ont ici l'aspect de lignes continues sans aucune espèce d'infraction à la régularité de leur cours. Toutes ces soi-disant irrégularités seraient dûes au peu d'exactitude des observations. Les maxima et minima des courbes des propriétés changeraient de position avec la température et ne sauraient donc correspondre à la composition de formes hydratées déterminées. Une série de tentatives pour séparer des hydrates d'alcool par la congélation des solutions a donné à l'auteur des résultats négatifs.

Il faut reconnaître, en effet, que les sauts nettement tranchés pour des systèmes binaires sont relativement rares. Néanmoins, parmi bien des dizaines de cas examinés, D. I. Mendeléev a réussi à trouver un objet classique: les solutions d'acide sulfurique appartenant au système binaire anhydride sulfurique-eau. Il écrit à ce propos: „L'acide sulfurique fournit un exemple particulièrement précieux, precisément pour cette raison qu'à sa formation correspond une quantité énorme de chaleur dégagée témoignant de la grande intensité de l'affinité chimique entre SO_3 et H_2O. C'est justement la combinaison de molécules — une pour une — du monohydrate H_2SO_4,

[1] D. I. Mendeléev. Investigation des solutions d'après le poids spécifique (en russe). St.-Pétersbourg, 1887, p. 229. — Oeuvres choisies. 1934, t. III, 202—203.

[2] A. Doroševsky. Recherches dans le domaine des solutions aqueuses d'alcool. Moscou, 1911, pp. 517—521.

qui est la plus nettement tranchée, ce qu'il serait oiseux de vouloir prouver chimiquement, vu que c'est universellement connu". Et ce point remarquable des solutions trouve son expression de la façon la plus nette non pas seulement dans les propriétés différentielles, mais aussi dans les propriétés intégrales.[1]

Toutes ses données expérimentales sur les variations de la valeur de la dérivée *ds/dp* D. I. Mendeléev a exprimé sous la forme de six lignes droites I—VI d'inclinaisons diverses; dans les points de transition cinq hydrates se présentent: H_2SO_4, H_2SO_4, H_2O; H_2SO_4,$2H_2O$; H_2SO_4, H_2O; H_2SO_4,$150H_2O$.

Au premier chef, une énorme rupture se fait remarquer entre les dérivées V et VI, se rapportant à l'acide sulfurique normal H_2SO_4, dont l'existence est confirmée par l'ensemble de toutes les propriétés d'un système liquide homogène. Pour cette substance il a été également établi un point d'intersection de deux branches de la courbe intégrale de poids spécifique pour 15°.

Des ruptures de continuité moins considérables entre les dérivées IV—V et III—IV correspondaient à des hydrates réellement dégagés d'acide sulfurique avec une et deux molécules d'eau. Les travaux de Kohlrausch,[2] de

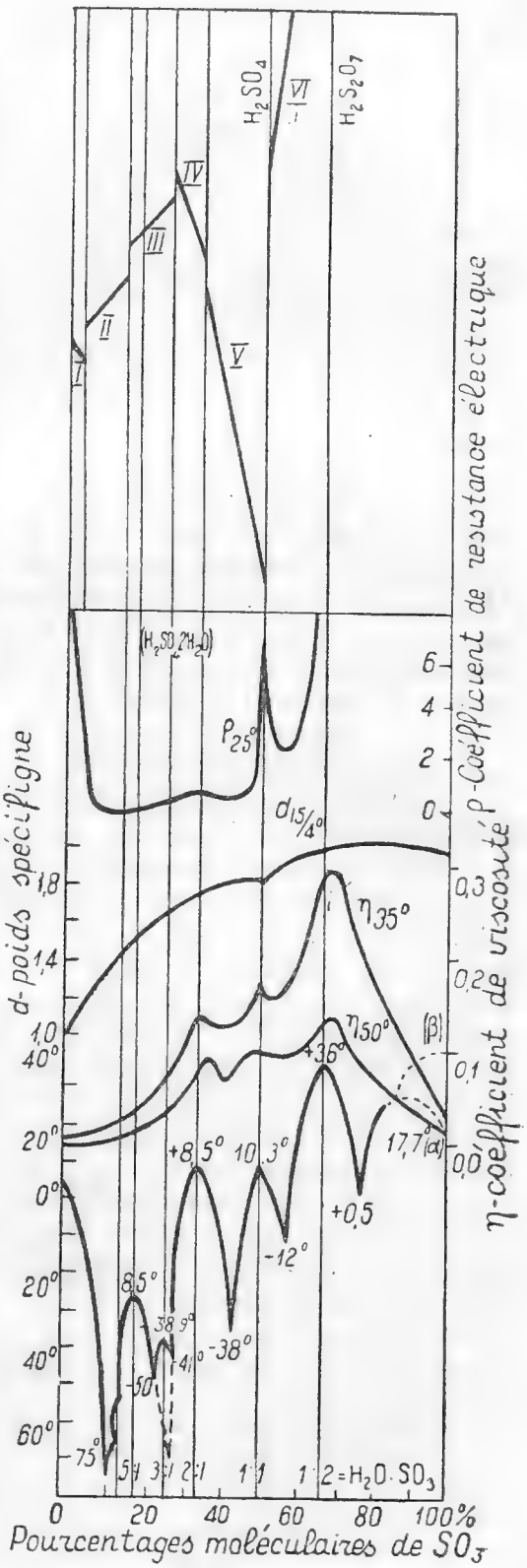


Fig. 1.

[1] Loc. cit., p. 231.

[2] F. Kohlrausch. Ann. d. Physik (3) 26, 161, 1885.

Jones,[1] de Knietsch,[2] d'Arrhenius,[3] de Hülsmann[4] et d'autres expérimentateurs s'accordent avec les conclusions de D. I. Mendeléev.

Les propriétés du systéme eau-anhydride sulfurique sont résumées dans le diagramme (fig. 1), rapporté aux pourcentages moléculaires de SO_3, où l'on a juxtaposé les courbes de fusibilité (Pickering 1890, E. Biron 1899, Knietsch 1901, Hantzsch 1908), les isothermes de viscosité (N. Podkopaev, 1912), de poids spécifique (D. I. Mendeléev 1887) et de résistance électrique (F. Kohlrausch 1885).

Comme il est évident, les hydrates: 1) $H_2S_2O_7$ (acide pyrosulphurique); 2) H_2SO_4,H_2O; 3) $H_2SO_4,2H_2O$ et 4) $H_2SO_4,4H_2O$ possèdent des courbes de fusibilité à tangentes horizontales aux points des maxima, ce qui démontre la dissociation d'un composé binaire pendant le passage de l'état solide à l'état liquide. Différemment de toutes les autres substances, la courbe de fusibilité de l'acide sulfurique normal H_2SO_4 est composée de deux branches se coupant sous un angle à une température maxima (+10.3°), c.-à-d. se rapportant au type des combinaisons non dissociées. Une pareille conclusion trouve sa confirmation dans l'examen d'autres propriétés des solutions liquides. À des températures inférieures (jusqu'à 35° et plus bas) les isothermes de viscosité (η_{35}), de résistance électrique (ϱ_{25}) et de poids spécifique ont pour le rapport moléculaire 1:1 des points maxima formés par l'intersection des deux branches, et pour le poids spécifique (d_{25}) un minimum.

Aux températures plus élevées les points singuliers des isothermes de viscosité deviennent moins saillants pour disparaître graduellement dans des courbes à maximum irrationnel (Kremann et Ehrlich, N. Podkopaev). Pareil phénomène est propre non seulement aux combinaisons dissociées H_2SO_4,H_2O et $H_2S_2O_7$, mais aussi bien au monohydrate H_2SO_4, très peu dissocié aux températures ordinaires. La dissociation de hydrate par échauffement est relevée par un maximum des températures d'ébullition déplacé du côté de celle de l'eau (98.2—98.5% H_2SO_4; Thomas et Barker 1928; Knietsch 1901). Tout dernièrement Hülsmann, au laboratoire du prof. W. Biltz à Hanovre, au cours de recherches minutieuses sur les courbes de fusibilité, a trouvé des hydrates à 6 et 8 molécules d'eau avec points de fusion (avec décomposition) de — 54° et — 62°. Le premier correspond à celui indiqué par D. I. Mendeléev d'après la rupture entre les dérivées II et III.

Nous avons donc, somme toute, pour le système eau-anhydride sulfurique une vérification du génial pronostic de D. I. Mendeléev concernant l'existence de ruptures de continuité dans un milieu liquide homogène. On voit ici un exemple important d'équilibre compliqué, dont les isothermes montrent les différents stades de dissociation.

[1] H. Jones. Zeit. phys. Chem. **13**, 419, 1884.

[2] Knietsch. Berl. Ber. **34**, 4069, 1901; Ж.Р.Х.О. **34** (2), 69, 85, 1902.

[3] Svante Arrhenius. Les Théories de la chimie. Traduction russe. St.-Pétersbourg, 1907, 18, 19.

[4] Hülsmann. Zeit. anorg. Chem. **218**, 1934, 369.

Plus un composé chimique est stable, moins il est dissocié dans les conditions données, d'autant plus se manifestent ses points d'intersection sur les lignes des propriétés dans un milieu homogène.

En développant les idées de Mendeléev, nous avons désigné ces lieux géometriques de composition définie par points singuliers — par analogie avec les points multiples des courbes algébriques, où s'effectue l'intersection de deux (ou trois) branches d'une même courbe continue.[1]

Les points particuliers de D. I. Mendeléev sont les premiers représentants des points singuliers auquels correspondent les ruptures sur les diagrammes composition-propriété de systèmes binaires. Ils représentent les caractéristiques géometriques de la loi des proportions multiples.

Outre l'acide sulfurique nous possédons actuellement une série d'équilibres liquides à ruptures singulières nettes. Un de plus simples exemples nous en est donné par le diagramme de la formation de l'acide acétique en partant d'anhydride acétique et d'eau (Pickering 1893, Kurnakov 1918, V. Anosov, K. Miščenko et Ščerbov).

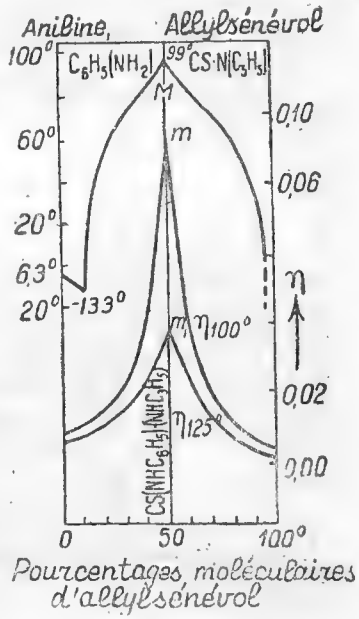


Fig. 2.

A partir de 1912 des recherches systématiques ont été faites sur le vaste groupe des thiourées substituées résultant de la combinaison d'amines secondaires (A) avec des éthers isothiocyaniques (B) suivant le schéma général:

$$A + B = AB,$$

où AB est une thiourée substituée, la réaction étant irréversible et dégageant beaucoup de chaleur. Les thiourées sont des liquides à cristallisation très lente ou ne cristallisant pas, ainsi donc le processus s'accomplit tout entier dans un milieu liquide homogène. Sur les isothermes de viscosité, de poids spécifique, de conductibilité électrique et d'autres propriétés se manifestent des sauts et ruptures correspondant à un rapport moléculaire des composants 1:1 de la thiourée substituée. Un exemple frappant est présenté par le système (fig. 2) composé de deux substances liquides à la température ordinaire, — l'aniline ($A = C_6H_5.NH_2$) et l'éther allylthiocyanique ($B = CS.NC_3H_5$). Ils donnent une combinaison solide AB, allylphénylthiourée, p. de fusion 99° (N. Zinin 1852), nettement indiqué par la courbe de fusibilité et par les isothermes de viscosité ayant les maxima singulaires

[1] N. Kurnakov et S. Žemčužnyj. Journ. Soc. chim. russe **44**, 1912, 1964. Zeit. phys. Chemie **83**, 1913, 500. — N. Kurnakov. Les points singuliers des diagrammes chimiques. Annales de l'Institut d'analyse phys.-chim. **5**, 1922, 219; Zeit. anorg. Chem. **146**, 1926, 69.

à 50% mol. Très caractéristiques sont les isothermes de conductibilité électrique (λ) de pareils systèmes liquides (fig. 3).[1]

Comme pour l'acide sulfurique, à la combinaison AB ou à la thiourée substituée correspondent des minima singuliers de conductibilité électrique m et m_1 qui se trouvent entre deux maxima repondant aux solutions de cette combinaison dans A et B. Plus la substance AB est pure, plus nettement est accusée l'intersection des courbes au minimum des isothermes.

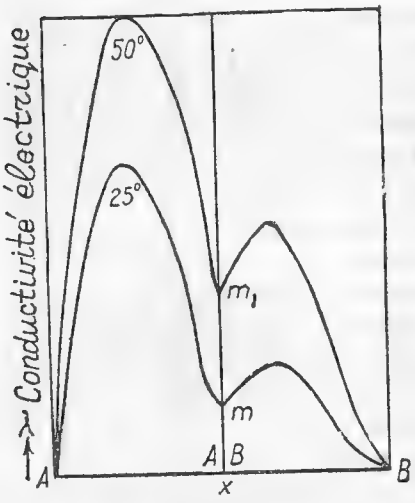


Fig. 3.

Inversement, l'existence de tels points singuliers de Dalton sur les courbes de propriétés signale la présence des combinaisons chimiques définies dans les systèmes homogènes. Les mélanges liquides d'amines avec les éthers isothiocyaniques présentent des exemples probants de la sensibilité de cette méthode. Ici, on peut se passer de transformer un corps liquide en un corps cristallin, comme on le fait couramment. Au contraire, plus le liquide étudié se cristallise lentement, plus bas est l'intervalle des températures à mesurer et plus nettement se manifestent les points singuliers des diagrammes de propriétés. La cristallisation du liquide est dans ce cas plutôt un facteur empêchant l'application de la méthode nommée.

Des procédés analogues ont été par la suite appliqués à d'autres classes de substances et ont fourni des résultats favorables. Un intérêt tout particulier se rattache aux données qui nous permettent de transporter nos conclusions sur les ruptures singulières dans un nouveau domaine — celui des solutions métalliques solides.

L'analogie de principe entre les solutions solides et liquides ne saurait être mise en doute. Le terme même „solutions solides", proposé par vant Hoff[2] pour les phases solides (cristallisées) de composition variable met en évidence la ressemblance des propriétés fondamentales de ces deux vastes groupes.

De même que pour les systèmes liquides, l'étude des diagrammes composition-propriété pour les solutions métalliques solides nous indique l'intersection des lignes de propriétés aux points singuliers où se dégagent les phases nouvelles appartenant à des combinaisons chimiques définies.

A titre d'exemple nous pouvons citer les diagrammes de conductibilité électrique (λ) et de dureté (H) des solutions solides continues du système

[1] N. Voskresenskaja. La méthyl- et éthylaniline et l'allylsénévol. Annales de l'Institut d'analyse phys.-chim. 4, 176 (1928). — N. Kurnakov et O. Moščen, ibid. 1929.

[2] J. H. vant Hoff. Zeit. phys. Chem. 5, 1898, 322.

binaire A-B, qui donne une combinaison déterminée AB (fig. 4) formant des solutions solides avec ses composants.

Les régularités trouvées (par Le Chatelier, Kurnakov et Žemčušnyj, Gürtler) pour les diagrammes correspondants indiquent la situation des points singuliers de la combinaison à l'intersection de branches séparées au maximum m pour la dureté.

Les premiers exemples de rapports pareils ont été établis pour les systèmes Mg-Cd (Urazov, Grube), Mg-Ag (Kurnakov et Smirnov) et pour l'alliage d'or avec le cuivre (Kurnakov, Žemčužnyj et Zasedatelev), étudiés ensuite par toute une série des investigateurs (Bain, Zedström, Tammann et Geisler, Grube et collaborateurs, Borelius, Zeeman, Kurnakov et Ageev).

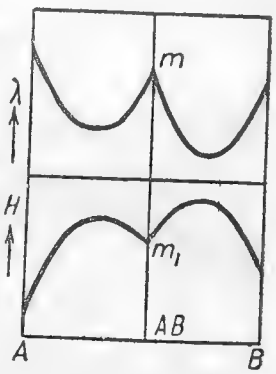


Fig. 4.

On peut considérer comme établi dernièrement par les travaux des Instituts du Platine et d'Analyse Physico-Chimique de l'Académie des Sciences de l'URSS que des transformations analogues sont observées souvent parmi les solutions solides formées par les métaux des groupes de platine et de fer. Des ruptures de continuité des propriétés à la formation de combinaisons intermétalliques ont été trouvées pour des alliages de platine avec le cuivre, le fer, le chrome; de rhodium et de palladium avec le cuivre; de fer avec le palladium et le chrome.

Nous pouvons citer ici à titre d'exemple des diagrammes composition-propriété du système platine-cuivre (fig. 5, Doerinkel, 1907),[1] Kurnakov et Nemilov, 1931.[2]

L'aperçu des travaux accomplis à l'Institut du Platine sur les solutions métalliques solides dans le domaine envisagé a été donné par V. Nemilov à Sverdlovsk, dans un rapport à la session de l'Académie des Sciences, consacrée aux problèmes industrielles d'Oural-Kuzneck (Annales de l'Institut du Platine, livr. **10**, 1932, 3—13, en russe).

Les courbes de fusibilité (*AB*), ainsi que de dureté (*KIM*) et de résistance électrique (*ABC*), les échantillons trempés sont caractéristiques pour un mélange isomorphe continu des composants (fig. 5). Mais l'analyse thermique indique déja l'existence d'une transformation *gfh* pour la composition de 50% at. (près de 808°), où a lieu formation de la combinaison CuPt. Cette combinaison produit sur les isothermes de dureté *KRNOPQM*, de résistance électrique *ADEFGHC* (Johanssen et Linde, 1927; Kurnakov et Nemilov, 1931) des échantillons recuites au dessous de la température de transformation des minima singuliers *P* et *G* appartenant à l'ordonnée

[1] Doerinkel. Zeit. anorg. Chem. **54**, 1907, 333.

[2] N. Kurnakov et V. Nemilov. Annales de l'Institut du Platine **8**, 1931, 5; Zeit. anorg. Chem. **210**, 1933, 1.

du rapport atomique 1:1 (fig. 6). La microstructure caractéristique des alliages de cette composition indique certainement la dissociation de la combinaison.

La nouvelle méthode acquiert actuellement une grande importance théorétique dans l'investigation de l'ample domaine des aciers de qualité et de construction qui ne représentent pas autre chose que des combinaisons variées de solutions solides de fer avec le chrome, le nickel, le manganèse, le wolfram, le vanadium et autres métaux. Les données ci-dessus font voir que les ruptures singulières fournissent une base essentielle pour nos considérations sur la genèse des combinaisons chimiques dans un milieu homogène.

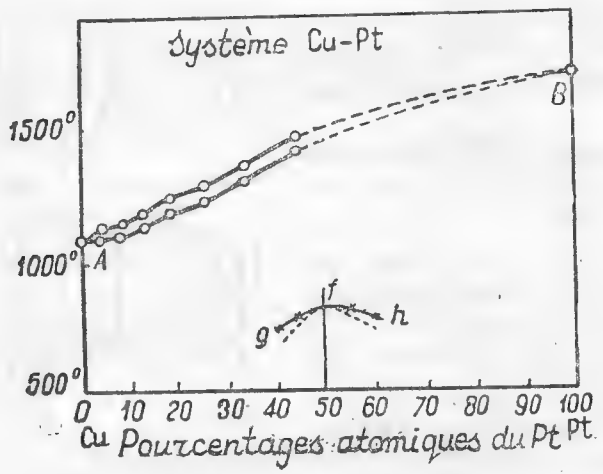


Fig. 5.

C'est en particulier l'uniformité de la structure géométrique des diagrammes des solutions solides et liquides qui est remarquable, malgré la diversité de la nature des substances qui y figurent.

Au point de vue de la géometrie qualitative ou de la topologie les isothermes de conductibilité (fig. 3) ou de résistance électrique (fig. 6) lors de la formation de la thiourée substituée AB et de la combinaison intermétallique CuPt en partant de leurs composants se présentent sous la même forme.

Les complexes moléculaires et atomiques de composition permanente obtenus dans ces conditions possèdent au plus haut degré l'homogénéité physico-chimique des substances pure au sein d'un système en équilibre; c'est à eux qu'appartiennent les minima et maxima relatifs des valeurs correspondantes de la conductibilité électrolytique et métallique.

De tels corps jouent le rôle de composants secondaires des nouveaux systèmes obtenus en tranchant l'axe des ordonnées du diagramme primaire en deux sections au point singulier à 50% mol. La théorie de l'équilibre mobile introduite dans la science par Berthollet n'est pas autre chose qu'une application de la notion géomètrique de continuité aux transformations chimiques. En géométrie la continuité de la variation des figures caractérise les transformations les plus générales de l'espace, dont s'occupe la topologie (analysis situs). Cette dernière a pour objet l'étude des figures géometriques indépendamment de l'aspect des courbes et des surfaces,

ainsi que des notions de mesure et de grandeur. C'est pour cela que la topologie est aussi appelée la géometrie qualitative ou non métrique. Outre l'idée de continuité elle prend pour base l'ordre de distribution ou le rapport „entre" les figures géométriques. Les recherches ne s'étendent, du reste, ici qu'à ceux parmi les rapports des figures qui restent permanents ou invariants pendant les transformations spatiales les plus générales.

Le diagramme d'analyse physico-chimique composition-propriété représente une figure géometrique qui est un complexe fermé de points, de lignes et de surfaces. On désigne par cette dénomination en topologie des figures limitant une partie de surface ou d'espace. La théorie du diagramme d'équilibre constitue un domaine spécial d'application de la topologie combinatoire, où à la notion de complexe correspond la notion de système formé par un nombre divers de composants. Quant à la composition aux complexes (topologiques) d'un, dux, trois points correspondent des systèmes chimiques unaires, binaires, ternaires..., formés par 1, 2, 3... composants.

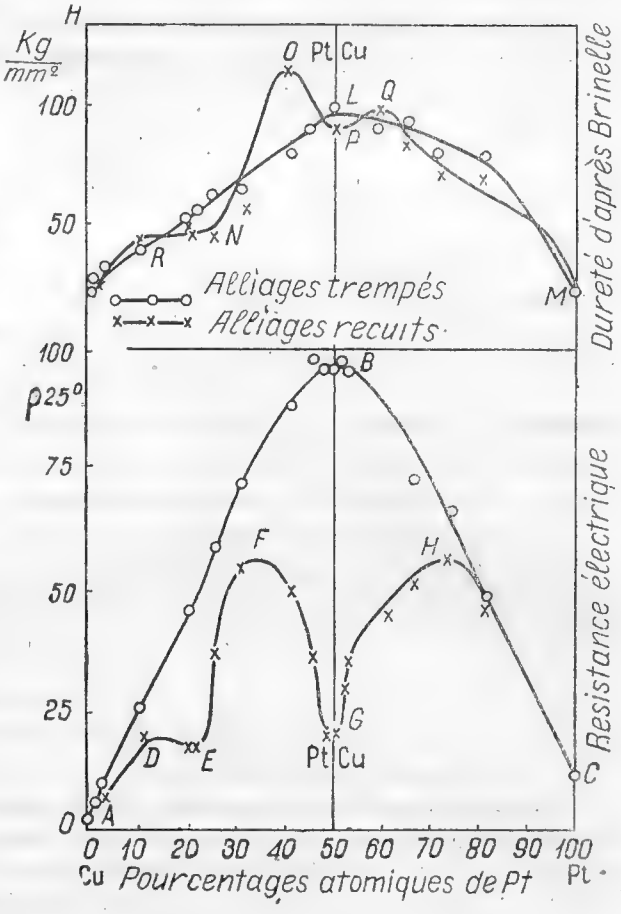


Fig. 6.

Ainsi, le segment rectiligne entre les deux points 1 et 2 (fig. 7*a*) représente la composition des solutions du système binaire formé par les composants 1 et 2. D'une façon analogue les points disposés à l'intérieur du triangle plan 1, 2, 3 et du tétraèdre 1, 2, 3, 4 (fig. 7 *b*, *c*) représenteront la composition des systèmes ternaires et quaternaires. Pour représenter l'équilibre de cinq composants il est indispendable d'avoir recours à un pentatope ou figure ayant cinq points angulaires disposés dans un espace

à quatre dimensions. Ces figures fondamentales de coordonnées de systèmes chimiques sont les complexes topologiques les plus simples de 1, 2, 3...n points dans des espaces correspondants de $(n-1)$ dimensions; on les appelle pour cette raison des „simplex" aux symboles de $S(1)$, $S(2)$, $S(3)...S(n)$.

Le nombre des éléments géometriques, soit: points (α_0), droites (α_1), plans (α_2)... etc., participant à la construction du simplex $S(n)$, s'exprime par les nombres du triangle arithmétique de Pascal (1665), dans sa n-ème ligne horizontale indiquant la quantité de combinaisons de n composants à m ($m = 1, 2, 3... n$), ou le nombre des systèmes correspondants unaires, binaires, ternaires etc. formant un équilibre chimique de n composants.[1] Ainsi, par exemple, la structure d'un simplex á trois dimensions d'un système quaternaire ou d'un tétraèdre $S(4)$ peut être représentée par le symbole:

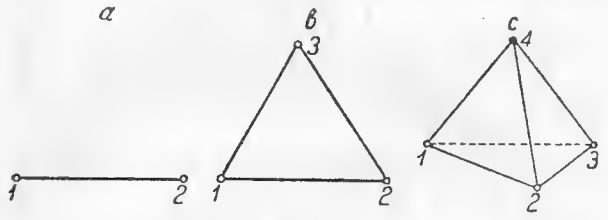


Fig. 7.

TABLE 1

Éléments géométriques du tétraèdre $S(4)$	α_0	α_1	α_2	α_3
Leur nombre	4	6	4	1

Le nombre de dimensions $n-1$ du simplex $S(n)$ est moindre d'une unité que celui des n composants du système en équilibre.

Pour les équilibres thermiques composition-température $[S(n), t]$ le diagramme chimique est une intersection de deux complexes: 1) d'un simplex de coordonnées $S(n)$ et 2) d'une étoile réciproque E_n avec un point eutectique au centre. Le complexe de phases eutectique détermine les variations de la température de fusion (solubilité) des phases se trouvant en équilibre en fonction de la composition. Il représente une figure géometrique ouverte (étoile, star), un complexe ouvert de phases $[S(n), t]$ dont la projection de température sur le simplex de coordonnées $S(n)$ est une figure réciproque avec ce dernier. Pour le simplex rectiligne des équilibres binaires (fig. 7*a*) l'étoile plane est composée de deux rayons ayant leur intersection au point eutectique E_{12} (fig. 8). Dans les systèmes ternaire et quaternaire (fig. 9 *a*, *b* et 10) le complexe eutectique est représenté en projection sur les simplex correspondants — le triangle 1, 2, 3 et le tétraèdre 1, 2, 3, 4. Le point eute-

[1] N. Kurnakov. La topologie du diagramme chimique. Rapport fait à la conférence sur l'analyse physico-chimique à Leningrad le 24 Octobre 1934 (en russe).

ctique au centre de l'étoile E correspond au simplex $S(n)$; à chaque sommet de ce dernier $S(1)$ correspond une pièce E_n de projection du complexe eutectique réciproque. En général, à chaque pièce eutectique E_{n-i+1} ($i=1, 2, 3 \ldots n$), c.-à-d. que la somme des index i et $n-i+1$ est égale à une quantité fixe $(n+1)$.

Nous pouvons nous servir à titre d'exemple des symboles des complexes réciproques du système quaternaire (table 2).

TABLE 2

Éléments géométriques du complexe	α_0	α_1	α_2	α_3
Simplex, tétraèdre $S(4)$	$S(1)$	$S(2)$	$S(3)$	$S(4)$
Nombre des éléments géométriques	4	6	4	1
Étoile eutectique réciproque (projection)	E_1	E_2	E_3	E_4
Nombre des éléments géométriques	1	4	6	4

On voit que les nombres relatifs aux éléments géométriques de l'étoile eutectique sont disposés dans l'ordre inverse par rapport aux quantités correspondantes du simplex coordonnant. D'autre part, l'addition des nombres des colonnes verticales pour le tétraèdre et l'étoile réciproque donne une série de valeurs 5, 10, 10, 5 correspondant au pentatope du système quinaire dans la ligne horizontale suivante du triangle de Pascal.

Un schéma modifié du triangle de Pascal est représenté dans table 3, appliqué aux équilibres comportant de 1 à 6 composants. À chaque système correspondent deux lignes horizontales: a) pour les éléments géométriques du simplex de coordonnées, b) de l'étoile eutectique réciproque.

La régularité dans la succession des compositions géométriques des simplex et des étoiles est des plus remarquables. Elle indique une voie générale de construction d'un diagramme chimique pour un nombre quelconque de composants.

Pour toutes les étoiles de phases le nombre des éléments à une dimension ou rayons linéaires [ainsi que de ceux à $(n-1)$ dimensions], convergeant au centre eutectique E, est égal au nombre n des composants. Il y a donc lieu de distinguer les étoiles à deux, à trois, à quatre etc... rayons, comme cela est représenté schématiquement pour un système binaire (fig. 8), ternaire (fig. 9 *a*, *b*) et quaternaire (fig. 10).

Les points initiaux de pareils rayons sont des eutectiques d'équilibres de $n-1$ composants, et les points terminaux sont les centres eutectiques des étoiles où s'effectue la cristallisation simultanée de toutes les n parties constituantes. Par exemple, pour le système ternaire 123 la fig. 9 *a*, *b* représente la projection de l'étoile eutectique sur le plan du triangle coordonnant et son aspect en perspective. Les trois rayons linéaires de

TABLE 3

Triangle de Pascal appliqué à des systèmes en équilibre

Nombre des composants du système n	Complexes à $(n-1)$ dimensions: a) complex coordonné $S(n)$, b) étoile eutectique réciproque E_n (projection)	Nombre des éléments géométriques ayant les dimensions 0, 1, 2 . . . $(n-1)$					
		α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
1	$S(1)$	1					
	E_1	1					
2	$S(2)$	2	1				
	E_2	1	2				
3	$S(3)$	3	3	1			
	E_3	1	3	3			
4	$S(4)$	4	6	4	1		
	E_4	1	4	6	4		
5	$S(5)$	5	10	10	5	1	
	E_5	1	5	5	10	5	
6	$S(6)$	6	15	20	15	6	1
	E_6	1	6	15	20	15	6

l'étoile commencent aux doubles eutectiques 12, 13, 23 pour aboutir au point eutectique ternaire E_{123}. Pareille étoile comprend également trois surfaces de crystallisation des composants partant de leurs points de fusion 1, 2, 3.

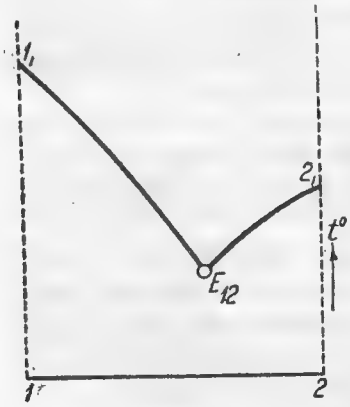


Fig. 8.

La structure plus compliquée de l'étoile eutectique du système quaternaire à quatre rayons linéaires, six surfaces et quatre rayons de volume est représentée par la figure 10, en projection sur le simplex tétraédrique correspondant. Pour mieux les mettre en évidence, l'étoile centrale et ses rayons de volume sont représentés séparement (fig. 11).

Un aspect caractéristique d'étoile eutectique linéaire de l'alliage quaternaire Sn(1)-Pb(2)-Cd(3)-Bi(4) (métal de Wood) déterminé par N. Parravano et G. Sirovich est représenté sur la fig. 12 *a*, *b* dans les projections verticale et horizontale.[1] Dans les équilibres thermiques à chaque simplex correspond une étoile de phases réciproque à point eutectique central.

[1] N. Parravano. Conférences publ. par la Soc. Chim. de France, 1925—1926, p. 21. La composition de l'eutectique quaternaire est de 10.1% de Cd, 13.1% de Sn, 27.3% de Pb, 49.5% de Bi.

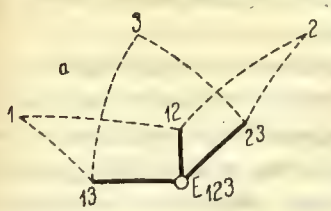


Fig. 9 *a*.

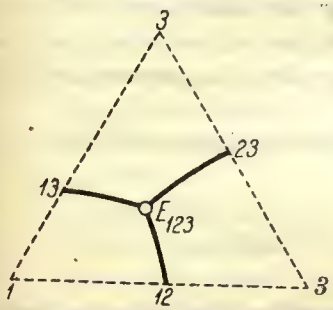


Fig. 9 *b*.

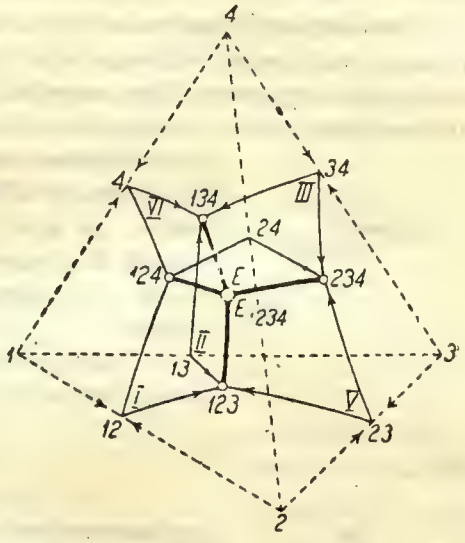


Fig. 10.

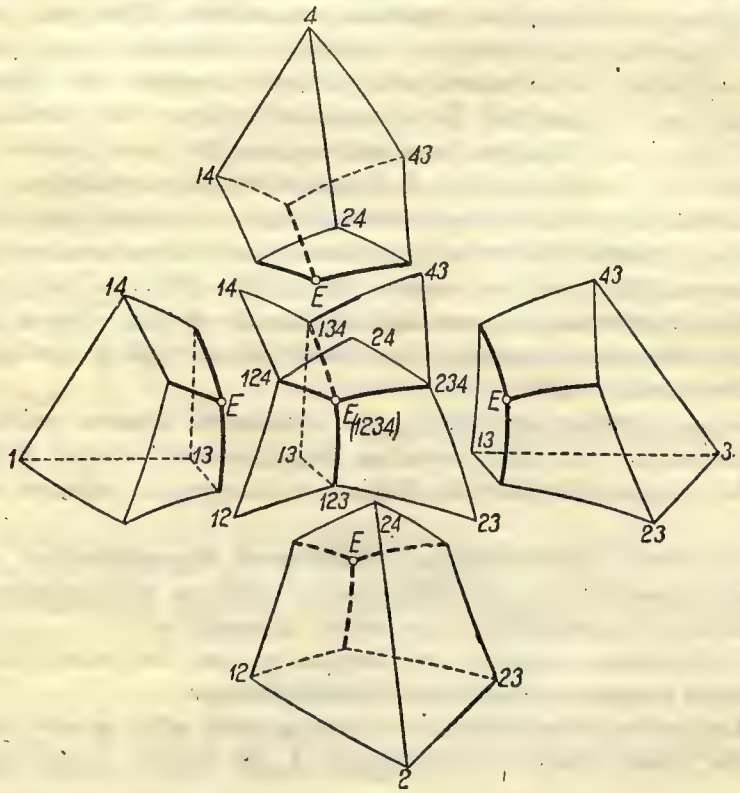
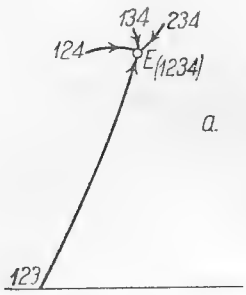


Fig. 11.

Dans les équilibres thermiques à chaque simplex correspond une étoile réciproque de phase à point eutectique central.

Les simplex coordonnants appartiennent à des équilibres primaires ou primordiaux du type observé pour les solutions sans dégagement des nouvelles combinaisons chimiques. Leur espace est homogène, sans présenter de lignes ou plans diagonaux qui déterminent des réactions secondaires du système. En observant divers stades de formation d'une combinaison, on peut remarquer des altérations de l'homogénéité de l'espace du simplex et poursuivre ce processus méthodiquement sur les diagrammes des propriétés.



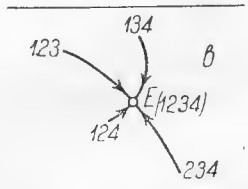


Fig. 12.

Dans les systèmes binaires la réaction de combinaison irréversible

$$A + B = AB$$

est caractérisée par l'apparition d'un point singulier rationnel faisant la „section" du simplex rectiligne en deux systèmes secondaires. Dans ces conditions un nouveau complexe s'obtient — un „arbre" linéaire singulier, composé de deux segments.[1] Des exemples typiques de pareils arbres linéaires composition-propriété sont fournis par les figures 2, 3, 5, 6 précédemment considérées.

La notion de section singulière reçoit une extension considérable en passant des systèmes binaires aux équilibres ternaires, quaternaires et d'ordres supérieurs, définis par les simplex $S(3)$, $S(4)$, $S(5)\ldots S(n)$. Les points singuliers se transforment en une série d'éléments sécants — lignes, surfaces, volumes à nombre de dimensions d'une unité moindre que le nombre propre au simplex correspondant.

Dans un système ternaire le rôle d'éléments sécants revient à des droites passant par les points singuliers des composés binaires et ternaires, le triangle primaire subissant une division en triangles secondaires ou „triangulation".

Les données expérimentales actuellement disponibles font voir que les sécantes singulières dans la triangulation chimique sont soumises, quant au nombre et à leur situation, à des règles déterminées:

1. Les sécantes prennent leur origine en tous les points (pôles) des combinaisons binaires et ternaires du système donné.

2. Les points d'intersection des sécantes entre elles et avec les côtés du triangle primaire doivent correspondre à des formes stables ou labiles

[1] Le terme d'„arbre" (tree) appartient au mathématicien anglais Cayley, 1857.

de combinaisons existant réellement. En cas contraire le nombre des sécantes se trouve dépasser le nombre propre au système donné.

En juxtaposant les sécantes et les triangles secondaires on obtient des arbres plans ou des „cartes" donnant des représentations graphiques des réactions de dissolution, de combinaison, de substitution et de décomposition réciproque.

Ici, il correspond à chaque triangle secondaire un complexe réciproque de phases ou une étoile eutectique à trois rayons.[1]

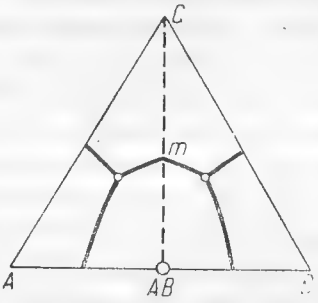


Fig. 13.

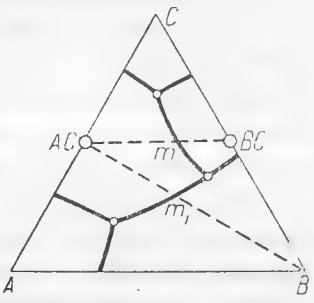


Fig. 14.

Les figures 13, 14, 15 sont des exemples de la triangulation par une ou deux sécantes en deux ou trois triangles secondaires, les diagrammes fig. 13 et 14 correspondant à une simple dissolution d'une combinaison AB dans un dissolvant C (fig. 13) et de deux combinaisons A_2B et AB_2 (fig. 14) appartenant au système binaire AB. Le champ commun du dissolvant est en contact avec tous les autres champs du diagramme. Pour deux combinaisons AC et BC (fig. 15) situées sur deux côtés différents du triangle primordial, l'une des sécantes est disposée parallèlement à un côté du triangle; nous sommes ici en présence d'un type spécial de déplacement ou de substitution, répondant à la réaction qui s'accomplit suivant la stabilité de la seconde sécante singulière à l'intérieur du trapèze A — AC — BC — C dans les directions:

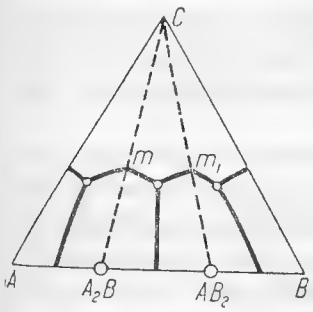


Fig. 15.

$$A + BC = B + AC \text{ (fig. 15)}$$

ou bien

$$B + AC = A + BC.$$

À ce type de réactions de déplacement appartiennent le déplacement du brome des bromures par le chlore et aussi le procédé bien connu en métallurgie de fusion précipitante de minérais de sulfure de plomb par le fer (G. Urazov):[2]

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

[1] Les sécantes singulières sont indiquées sur les figures par les lignes en pointillé et les arbres de phases par de grosses lignes continues.

[2] Journal de la Société métallurgique russe, 1929, № 1. Ce cas est compliqué par la formation de deux couches liquides immiscibles.

Aux arbres linéaires singuliers des sécantes correspondent les arbres de phases de lignes eutectiques qui s'intersectent avec les premiers dans les points de van Rijn m et m_1 (fig. 12, 14, 15). Des points pareils apparaissent pour la première fois dans des systèmes ternaires; avec les points singuliers ils sont une caractéristique géométrique de la loi des proportions multiples. Pour des composés non dissociés l'intersection des lignes eutectiques en les points m et m_1 s'effectue sous un angle aigu (fig. 13 et 14).

D'une comparaison des fig. 14 et 15 il résulte qu'à l'égalité de nombre des sécantes et des triangles secondaires les arbres plans correspondants se distinguent par la disposition des sécantes qui forment les arbres singuliers spéciaux, faits de deux segments linéaires s'intersectant. Dans la fig. 14, caractérisant le type de la dissolution des combinaisons, le centre de l'étoile singulière revient au sommet du triangle primordial occupé par le dissolvant C. Dans le diagramme trapézoidal du type de déplacement (fig. 15) ce centre se trouve au pôle d'un corps complexe AC dont les parties constituantes sont aptes à faire le déplacement sous l'influence des composants.

À la comparer avec la disposition isomère des atomes dans la molécule, pareille différence dans les rapports chimiques des arbres d'équilibre, figures 14 et 15, présentant le même nombre d'éléments topologiques, mais des sécantes différemment disposées, peut être appelée isomérie topologique des réactions chimiques.

On sait que les formules de structure de molécules à chaînes ouvertes représentent des arbres linéaires où les segments correspondent aux valences ou liaisons atomiques.[1] Ainsi, les arbres de triangulation font entrevoir un nouveau domaine d'application de la topologie à une représentation réelle des différences dans les réactions chimiques.

L'étude comparative des arbres du système ternaire en employant une triangulation correcte nous conduit à l'existence des relations entre les éléments principaux de la carte chimique, entre le nombre des combinaisons binaires et ternaires c_2 et c_3, le nombre des sécantes q, des triangles secondaires k, des points eutectiques E, des points de van Rijn m:

$$q = m = c_2 + 3c_3 \quad \ldots\ldots \quad (1)$$
$$k = E = 1 + c_2 + 2c_3 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$
$$k = q + 1 - c_3 \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Les formules 1, 2, 3 démontrent que l'isomérie de la disposition des sécantes exerce une influence sur le nombre des triangles secondaires.[2]

[1] Cayley. Reports of British Association, 1875, p. 259; Papers **9**, 428; **10**, 598; **11**, 365.—Delanoy. Bull. Soc. chimique (3) 11, 1894, 239.—N. S. Kurnakov, Annales de l'Institut d'analyse phys.-chim. **3**, 1927, 545—552; Zeit. anorg. Chem. **169**, 1928, 133.

[2] Le premier essai de déterminer les relations entre le nombre des points „des sommets" et des „cols" d'un paysage topographique a été fait par Cl. Maxwell (Philos. Magazine, [4] **40**, 421, 1870).

Étroitement liée aux sécantes singulières des systèmes ternaires est l'existence de nouveaux éléments topologiques — d'arêtes et de plis qui sont les lieux géométriques de ruptures et d'intersections des surfaces de propriétés.[1]

Si à un système A-B, par ex. aniline-éther allylethiocyanique (fig. 2), l'on ajoute un troisième composant C — benzène, le diagramme composition-température (fig. 16) constitue un prisme à trois faces ayant pour base le triangle des coordonnées de la composition ABC, tandis que parallèlement aux arêtes sont portées les températures *t*. Sur une face du système binaire A-B est située la courbe de fusibilité de la combinaison non dissociée AB (allyle-phényle-thiourée) en forme de deux branches ayant leur intersection au maximum *M*. En présence du troisième corps C (benzène) il s'effectue un abaissement de la température de fusion de AB suivant la ligne logarithmique *Mm*, représentant une arête singulière caractéristique de deux ailes du champ spatial de cristallisation de la substance AB dans le système ternaire. La forme du pli est donné par l'isotherme de fusibilité (solubilité) *amb*, composée par deux droites se coupant sous un angle saillant au point *m* sur l'arête singulière *Mm* au rapport rationnel constant A:B = 1. Les deux ailes d'un pareil pli anticlinal[2] *Mm* représentent une seule et même surface spatiale de cristallisation de la substance AB aussi en présence du benzène comme dissolvant.

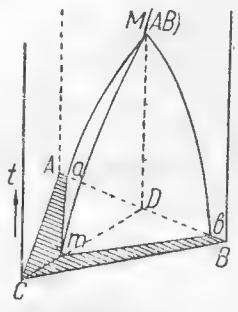


Fig. 16.

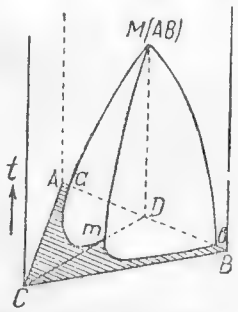


Fig. 17.

Une forme remarquable est présentée par le pli synclinal, fig. 17, qui est observé dans les réactions de formation de sels pendant la neutralisation de bases par des acides dans des solutions aqueuses saturées. Ici, les deux branches de l'isotherme ont leur intersection au point *m* sous un angle rentrant par contraste avec l'angle saillant de l'anticlinale de fig. 16. Moins la combinaison AB est dissociée, plus il se dégage de chaleur à sa formation, d'autant plus nettement se manifeste l'angle d'intersection des ailes du pli.

La fig. 18 représente les isothermes synclinales 0—50° pour le champ de cristallisation du chlorure de potassium. Comme il est évident, la sécante singulière de ce sel se continue au delà de la ligne cryohydratée dans le champ de congélation du dissolvant, c.-à-d. de la glace, où on observe

[1] Le premier pli singulier à arête saillante pour équilibres ternaires a été observé sur le système toluène-aniline-allylesénévol (Kurnakov et Kviat, Journ. Soc., chim. russe **44**, 1912, 470. Annales de l'Institut polytechn. de Pétersbourg **20**, 1913, 661).

[2] Par analogie avec les termes géologiques correspondant pour les plis de l'écorce terrestre.

une arête anticlinale nette à isothermes rectilignes s'entrecoupant sous un angle saillant. Des rapports analogues sont également propres aux halogénures et aux nitrates de sodium, de potassium, de lithium et d'ammonium à la saturation de solutions aqueuses des acides chlorhydrique, nitrique par des bases correspondantes.

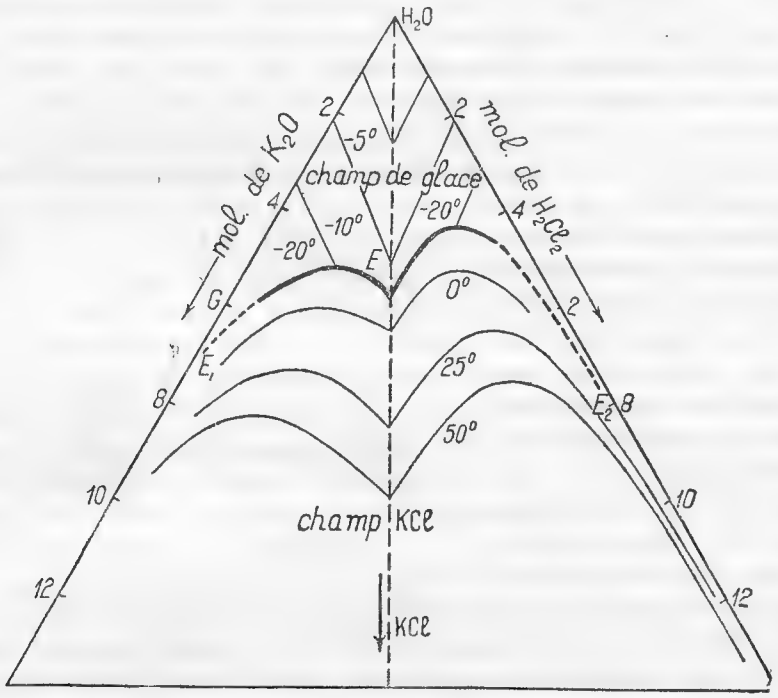


Fig. 18.

Dans le système NH_3-HNO_3-H_2O il a été possible de suivre, sur le nitrate d'ammonium, en abaissant la température de 130° à —10°, les différents degrés de transition entre les deux types fondamentaux des plis (fig. 16 et 17), de l'anticlinale aux formes „mixtes" (N. Kurnakov et M. Ravič).

La formation de plis dans le champ du dissolvant a été signalée pour la première fois dans les travaux de N. Stepanov pour les mélanges de la naphtaline avec l'aniline et l'éther allylethiocyanique. Nous constatons que dans certains cas les sécantes se manifestent dans le champ de glace plus nettement encore que dans le champ de cristallisation de la combinaison, ce qui peut fournir un procédé pour caractériser les sels complexes non dissociés. Nous connaissons des champs de glace présentant non seulement une sécante (du type de fig. 13), mais des étoiles singulières composées de deux (fig. 14) et de trois rayons. Un exemple frappant de ces derniers équilibres nous est offert par le système important en agronomie de K_2O-P_2O_5-H_2O, dans lequel les rayons de l'étoile singulière appartiennent aux trois phosphates de substitution différente KH_2PO_4, K_2HPO_4 et K_3PO_4.

Il est hors de doute que l'étude des plis est actuellement une méthode générale pour découvrir les sécantes singulières propres aux équilibres ternaires supérieurs dans les réactions les plus variées.[1]

Une extension de ce procédé remarquable présentent les systèmes quaternaires, où l'élément sécant est formé par le plan singulier passant par les points singuliers et par les lignes singulières.

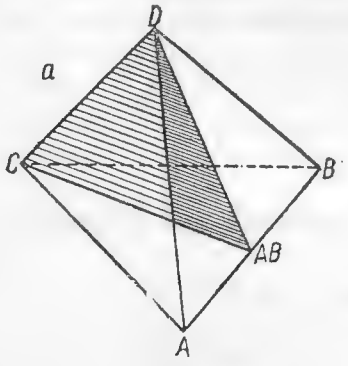


Fig. 19*a*.

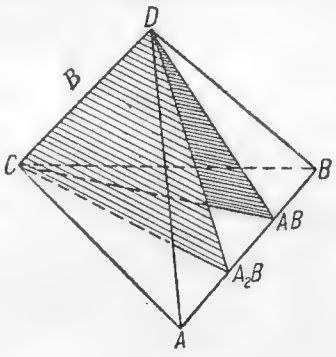


Fig. 19*b*.

Nous obtenons ici une subdivision du tétraèdre primaire en tétraèdres secondaires. La „tétraédration" la plus simple de type des solutions est représentée fig. 19 *a*, *b*. Les triangles sécants commencent au sommet du dissolvant neutre C et se continuent jusqu'aux points d'un ou de deux combinaisons binaires, — AB; AB_2 et A_2B — situés sur l'arête AB.

Lorsque un plan sécant passe parallèlement aux arêtes opposées AB et XY et à égale distance de celles-ci, tout le tétraèdre ABXY (fig. 20 *a*) se partage en deux trapézoèdres à section singulière commune en forme de carré, aux sommets duquel se trouvent situées quatre sels AX, AY, BY, BX pouvant entrer en réaction de substitution réciproque:

$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX.$$

La direction de la réaction dépend de la position des sécantes AX — BY ou AY — BX, partageant le carré en deux triangles qui forment un arbre

[1] N. I. Stepanov. Compt. Rend. Acad. d. Sc. URSS, 1924, 314; 1925, 97; Annales Inst. d'anal. phys.-chim. **4**, 1928, 306; **6** 1933, 257, 268. — N. Stepanov et S. Lipin, C. R. Ac. d. Sc. URSS, 1925, 101.—N. Kurnakov et T. Henke, C. R. Ac. d. Sc. URSS, 1924, 166. — N. Kurnakov et N. Nikolaev, C. R. Ac. Sc. URSS, 1924, 145; Zeit. phys. Chem. **130**, 1931. — V. Nikolaev, C. R. Ac. d. Sc. URSS, 1926, 59. Journ. Soc. chim. russe **58**, 1926, 553, 557; **60**, 1925, 893; Zeit. anorg. Chem. **151**, 1925, 249. — V. Nikolaev et M. Ravič, Journal de chimie générale 1931,785. — N. Kurnakov et V. Muromcev, C. R. Ac. d. Sc. URSS, 1927, 262. — N. Kurnakov et E. Plaksina-Šišokina, Annales Inst. d'anal. phys.-chim. **5**, 1931, 29. — N. Kurnakov et M. Ravič., ibid. **6**, 1933, 169. — A. Bergman et N. S. Dombrovskaja, Journ. Soc. chim. russe **61**, 1929, 1459, 1475. — A. Rostkovskij, ibid. **61**, 89, 595. — A. Palkin, ibid. **62**, 57.

plan de substitution réciproque. Les deux trapézoèdres en lesquels se partage le tétraèdre primaire (fig. 20 *a*) sont analogues au trapèze plan de déplacement du système ternaire (fig. 15) et reproduisent le même type de réaction.

Les carrés d'équilibre représentant l'échange mutuel comportent trois corps salins indépendants, vu que le quatrième point du carré ne peut être indépendant et se détermine en fonction des premiers points fondamentaux. Si l'on y ajoute un quatrième composant indépendant *E* (fig. 20 *b*) — l'eau ou un

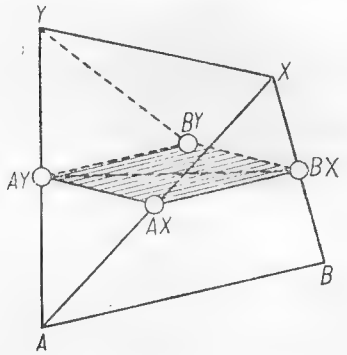


Fig. 20*a*.

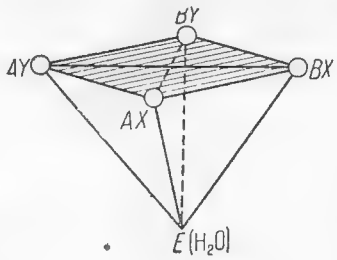


Fig. 20*b*.

autre dissolvant, — nous obtenons la pyramide carrée bien connue proposée par vant Hoff et Loewenherz[1] pour représenter l'échange salin dans les solutions aqueuses de système réciproque. Il est évident que pareille pyramide représente un arbre à trois dimensions du type se rattachant aux solutions, composé de deux pyramides triangulaires ayant leur sommet commun au point du dissolvant — de l'eau *E*.

En qualité d'exemple des équilibres du système réciproque de sels anhydres AX — BY on peut donner une carte schématique ou la projection d'un paysage chimique à horizontales thermiques (fig. 21). Dans ces conditions la sécante singulière AY — BX détermine les projections des crêtes des deux anticlinales et est le lieu géométrique de l'intersection des isothermes pour les champs de cristallisation des composés AY et BX. Cette sécante partage le carré fondamental de la carte chimique en deux triangles isolés avec des „bas-fonds" thermiques dans les points eutectiques E_1 et E_2. Sur cette même ligne, au point de van Rijn van Alkemade *m*, se rencontrent aussi les lignes eutectiques ou les talvegs des „vallées" chimiques E_1m et E_2m.

Cette forme la plus simple du paysage chimique des systèmes réciproques n'a pas encore été reproduite par l'expérience, mais les travaux de A. Bergman et de ses collaborateurs ont déja fourni une série d'exemples approchant

[1] Loewenherz. Zeit. phys. Chem. 13, 1894, 459.

de près la forme théorique.[1] En étudiant les équilibres de $TlNO_3$-KBr, $TlNO_3$-KI (A. Rostkovsky,[2] A. Palkin[3]) on se heurte à des complications qui tiennent à la séparation du liquide homogène en deux couches immiscibles.

Nonobstant la complication apparente des objets envisagés dans les systèmes quaternaires et d'ordres supérieurs, nous rencontrons ici les réactions les plus communes s'accomplissant dans les solutions aqueuses aux conditions ordinaires de température. On peut dire que l'étude systématique de la plupart des réactions de la chimie générale et analytique commence à partir des équilibres quaternaires.

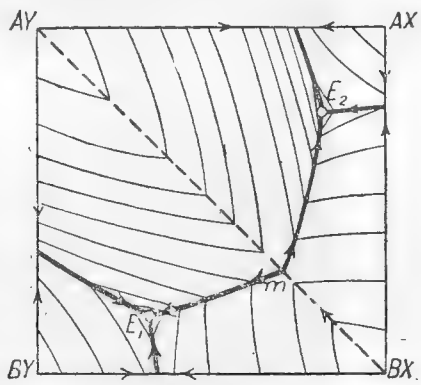


Fig. 21.

Un intérêt particulier est inhérent aux arbres caractérisant les réactions chimiques déterminées:

a) Arbres de sels binaires et complexes.

b) Arbres d'hydratation et de déshydratation.

c) Arbres de systèmes salins réciproques.

Dans ces directions un très grand travail collectif est accompli actuellement dans les laboratoires de l'Académie des Sciences et d'autres établissements scientifiques de l'URSS, qui, outre son importance pour les problèmes théoriques de la chimie générale, est déstiné à servir les intérêts de notre industrie chimique.

Les diagrammes sont d'une grande importance pour les procédés technologiques de l'évaporation de l'eau de mer et des lacs salés du bassin Aralo-Caspien; pour les équilibres dans le traitement des sylvinites et carnallites de Solikamsk, des apatites de Chibiny, des engrais minéraux, du sel de Glauber de Karabougaz; pour les transformations dans les solutions solides des métaux et des alliages.

Les méthodes géométriques d'analyse physico-chimique nous révèlent ici des voies nouvelles et ouvrent devant la topologie un vaste champ pour les applications les plus variées.

Aujourd'hui nous devons reconnaître à notre pleine satisfaction que les points remarquables de D. I. Mendeléev ont été, il y a à peu près un demi-siècle, les premiers représentants des éléments sécants singuliers dans les systèmes d'équilibre. Ils ont servi de base à la topologie du diagramme chimique — de cette puissante branche de la théorie qui rélie en une magnifique synthèse les transformations géométriques de l'espace et les transformations chimiques de la matière.

[1] A. Bergman et N. Dombrovskaja, Journ. Soc. chimique **61**, 1929, 1459.
[2] A. Rostkovskÿ, ibid. **61**, 97.
[3] A. Palkin, ibid. **62**, 59.

Химическая аудитория С.-Петербургского университета, в которой читал лекции Дмитрий Иванович Менделеев (до мая 1890 года) и где происходили (до сентября 1894 г.) заседания Русского химического общества. С фотографии, снятой в 1892 г. А. А. Волковым и Б. Н. Меншуткиным.

Salle de conférences chimiques de l'Université de St. Pétersbourg, où D. I. Mendeléev enseigna jusqu'au mois de Mai 1890 et où se tenaient les séances de la Société Chimique Russe jusqu'au mois de Septembre 1894. D'après une photographie prise en 1892 par A. A. Volkov et B. N. Menschutkin.

Н. И. Степанов

ОСОБЫЕ ТОЧКИ УЧЕНИЯ О РАСТВОРАХ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И МЕТРИКА ХИМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММЫ

Развитие физико-химического анализа в последние годы ставит перед нами задачу теоретического вывода формы равновесной химической диаграммы „состав-свойство“ и эволюции этой диаграммы в зависимости от процессов, протекающих в растворе.

Обладая математической функцией, которая устанавливает связь между измеримым свойством и составом системы и учитывает при этом проявление химизма в ней, мы получаем возможность по виду диаграммы глубоко проникнуть в химическую природу изучаемой системы. Теоретическая диаграмма раскрывает нам не только качественную, но и количественную сторону химического превращения. Этот отдел общего учения о равновесной диаграмме получил название „метрики“ диаграммы в отличие от ее топологии.

Исходной точкою для развития метрики являются, конечно, основные законы, управляющие превращением вещества. И прежде всего закон химического действия масс.

В классическом „Исследовании водных растворов по удельному весу“ Д. И. Менделеева[1] разбросаны общие указания и намеки на значение закона действия масс: „химическая сторона растворения ...требует...: изменение плотности должно быть пропорционально произведению масс, т. е. должно выражаться параболическими функциями между определенными соединениями, в растворе образующимися“. „Жидкости дают растворы..., когда частицы способны соединяться в рыхлые, если можно так выразиться, диссоциирующие соединения...; такое соединение..., подвергаясь в среде самой жидкости условиям распадения и нового образования, ...будет подчиняться сильно и явно закону действия масс“... „В моем уме растворы... входят вместе с обычными определенными соединениями в круг тех понятий, которые господствуют ныне в учении о влиянии масс, о диссоциации, о газах...“. Указания Д. И. Менделеева звали химиков работать далее над этим вопросом.

[1] Д. И. Менделеев. Исследование водных растворов по удельному весу. СПб., 1887, стр. XII, 237, 238, 239.

Характеристика закона действия масс

Для полного уяснения роли и значения закона действия масс при выводе изотермической диаграммы „состав-свойство“ необходимо пристально всмотреться в самый закон, обнаружить многообразие, заключенное в его единстве, выявить те связи, которые в нем сокрыты, его диалектику.

Прежде всего нужно отметить и подчеркнуть следующие существенные черты закона. Устанавливая постоянство значения определенной функции концентраций для данной температуры, он в то же время устанавливает при непрерывном изменении состава равновесной системы непрерывное изменение концентраций именно таких молекулярных комплексов, которые образовались с разрывом, подчиняясь стехиометрическим законам. Закон действия масс объединяет эти противоположности: непрерывность и разрыв. В нем находят примирение обе враждебные стороны исторического спора Бертолле и Пруста, происходившего в начале прошлого века по вопросу о постоянстве состава химических соединений.

Те же самые черты видит Д. И. Менделеев и в растворах. Он пишет:[1] „Теперь мне ясно и уже несомненно, что растворы управляются обычными законами химического взаимодействия, что в них сокрыты те же определенные соединения, которыми так сильна химия, что здесь, несмотря на кажущуюся последовательность изменения свойств, существуют свои скачки, свои разрывы сплошности“.

Далее, при изучении и приложениях закона действия масс обычно на первом плане стоит его узко-количественная сторона. Большею частью внимание обращается на неизменность, на сохранение константы равновесия K при взаимодействии, а не на самое взаимодействие. Такая же точка зрения некогда господствовала по отношению к закону сохранения энергии, как отмечает Энгельс.[2] Этот „великий, основной закон движения понимали, как простой закон сохранения энергии, как простое выражение неразрушимости и несозидаемости движения“, и это узкое, отрицательное определение постепенно вытеснилось положительным, „именно учением о превращаемости энергии“, ясно выражающим качественное содержание процесса.

И в законе действия масс есть черты, характеризующие самое химическое превращение при достижении равновесия в различных условиях. Для выявления их нужно, во-первых, при постоянном значении K установить, пользуясь законом, математическую связь между изменяющимся составом системы, выраженным через ее компоненты, и количеством получившегося соединения. Изобразив эту связь геометрически, мы получим диаграмму изотермы реакции, т. е. самый закон действия масс выразим диаграммой.

[1] Д. И. Менделеев, l. c., стр. XVI.
[2] Ф. Энгельс. Диалектика природы. 1933, изд. 6, стр. 213.

Следующим шагом будет установление связи между формою изотермы реакции и константою реакции K. Этот результат дает нам картину эволюции диаграммы изотермы реакции при изменении константы реакции K в пределах от 0 до ∞.

Когда этот план будет выполнен, заложенные в законе действующих масс связи будут вскрыты и использованы, тогда и самый закон встанет перед нами во всем его многообразии, в его движении, в его качественном содержании.

Диаграмма изотермы реакции

Пусть в растворе между компонентами A и B бинарной системы протекает обратимая реакция

$$pA + qB \rightleftarrows A_pB_q \qquad (1)$$

и устанавливается подвижное равновесие.

В простейшем случае закон действующих масс выразится через молярные дроби $[A]$ и $[B]$ компонентов, оставшихся свободными, и молярную дробь $[A_pB_q]$ образовавшегося соединения в состоянии равновесия

$$\frac{[A_pB_q]}{[A]^p\,[B]^q} = K. \qquad (2)$$

Обозначим количество компонента A, введенного в систему, через его молярную дробь x; тогда $1-x$ будет молярной дробью компонента B; эти дроби выразят состав системы. Обозначим далее через y число граммолей соединения A_pB_q, получившихся из одной граммолекулы первоначальной смеси. Число оставшихся свободными граммолекул компонентов A и B, на основании уравнения (1), будет соответственно:

$$x - py \text{ и } 1 - x - qy,$$

а общее число граммолей соединения A_pB_q, компонентов A и B в равновесной системе

$$1 - (p + q - 1)\,y.$$

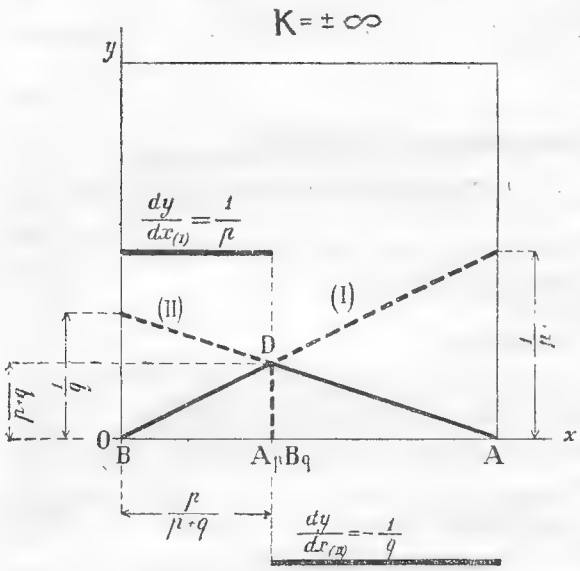
Молярные дроби соединения $[A_pB_q]$, компонентов $[A]$ и $[B]$ выразятся соответственно следующим образом:

$$[A_pB_q] = \frac{y}{1-(p+q-1)\,y};\quad [A] = \frac{x-py}{1-(p+q-1)\,y};\quad [B] = \frac{1-x-qy}{1-(p+q-1)\,y}.$$

Подставляя эти значения молярных дробей в уравнение (1), получим закон действующих масс в новой форме:

$$\frac{y\,[1-(p+q-1)\,y]^{p+q-1}}{(x-py)^p\,(1-x-qy)^q} = K. \qquad (3)$$

Это уравнение изотермы реакции дает нам, при определенном значении константы равновесия K, связь между составом x равновесной системы и количеством y образовавшегося в ней соединения A_pB_q. Геометрическое изображение этой связи и представляет диаграмму изотермы реакции (см. фиг. 1). Она отнесена к химическим координатам. По оси абсцисс отложен, как всегда, состав системы в молярных дробях ее компонентов, по оси ординат — число граммолей соединения A_pB_q, образовавшихся при данном значении K из 1 граммоля первоначальной системы данного „компонентарного" состава. Таким образом, в этой диаграмме роль „свойства" играет „количество" или „выход" образовавшегося соединения.



Фиг. 1.

Существует вполне определенное соотношение между порядком кривой (3), выражающей диаграмму изотермы реакции, и химическим составом соединения, возникшего в растворе: порядок кривой $p+q$ обозначается числом $p+q$ атомов (или молекул) компонентов, образующих соединение. Это простое правило является ярким выражением того принципа геометрического сродства — корреляции, — которое существует между химическим превращением, протекающим в системе, и общими геометрическими свойствами диаграммы, и на которое указал Н. С. Курнаков.[1]

Исследование кривой изотермы реакции

Нам предстоит исчерпать многообразие геометрического образа, заключенного в уравнении (3) при изменении параметра K (константы равновесия) в пределах от ∞ до 0.

Предельные случаи соединения A_pB_q.

а) $K = \infty$. Начнем с предельных случаев, относящихся к общей формуле соединения A_pB_q.

При полном отсутствии диссоциации соединения знаменатель левой части уравнения (3) обращается в 0, константа равновесия K получает

[1] Н. С. Курнаков. Изв. Инст. физ.-хим. анал., 2, стр. 219 (1924). Введение в физико-химический анализ. Л. 1925, стр. 52 и (1928), 2-е изд., стр. 50.

бесконечно большое положительное значение, $K = \infty$. Кривая претерпевает распадение, вырождение (dégénération, Entartung), именно она распадается на два пучка прямых, образованных соответственно из p и q совпадающих прямых:

$$(x - py)^p = 0;\ (1 - x - qy)^q = 0. \qquad (4)$$

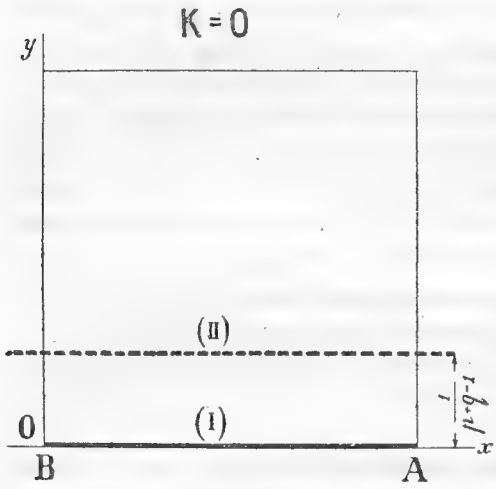
Каждый пучок (см. фиг. 1) выходит из точки диаграммы, отвечающей компоненту B или A, и отсекает на оси другого компонента A или B отрезок $\frac{1}{p}$ и $\frac{1}{q}$, составляющий такую долю единицы, сколько атомов p или q данного компонента входит в молекулу соединения. Столько же совпадающих прямых образует данный пучок. Пучки пересекаются в точке D, абсцисса которой выражает стехиометрический состав соединения A_pB_q, т. е. делит ось состава AB рационально, согласно закону Дальтона, а ордината показывает, сколько граммолекул недиссоциированного соединения образуется из одной граммолекулы первоначальной системы, имеющей состав соединения. Ордината составляет такую долю $\frac{1}{p+q}$ единицы, сколько атомов обоих компонентов входит в состав молекулы соединения. Продолжения пучков за точку D, обозначенные на чертеже пунктиром, не имеют физического значения, так как отвечают таким количествам соединения A_pB_q, которые не могут быть получены из граммолекулы системы соответственного состава.

Физическая диаграмма изотермы реакции образована, таким образом, двумя пересекающимися под углом, с изломом, прямыми. Она принадлежит к типу сингулярных диаграмм, установленных Н. С. Курнаковым[1], и обладает точкою D, названной им сингулярной или дальтоновской. Эта точка обладает всеми свойствами „особой точки“ Д. И. Менделеева. Между определенным соединением и компонентами диаграмма выражается двумя функциями, в данном случае линейными, но эти две ветви представляют результат распада единой кривой, выражающей всю диаграмму от одного компонента до другого.

Геометрическая природа дальтоновской точки выступает особенно ярко, если внимательно всмотреться в соответствие между химическим превращением, протекающим в системе, и отвечающим ему геометрическим преобразованием в диаграмме. Когда в системе возникает недиссоциированное соединение, то из определенной точки диаграммы на оси определенного компонента извергается прямолинейный поток точек, и в этом потоке столько струй, сколько атомов данного компонента в соединении. Дальтоновская точка образована пересечением этих двух потоков, и в ней совпадает, следовательно, столько геометрических точек, сколько атомов компонентов вошло в состав молекулы химического соединения.

[1] Н. Курнаков и С. Жемчужный. Журнал Русск. хим. общ., **44** (1912) 1990; Zeit. phys. Chem., **83** (1913), 481. — Н. Курнаков. Ж. Р. Х. О., **46** (2), 77 (1914), Zeit. anorg. Chem., **88** (1914), 109.

Сочетанию определенного числа атомов в химической системе отвечает сочетание того же числа геометрических точек в химической диаграмме. Если к дальтоновской точке приложить термины узловых точек кривых высших порядков, то нужно сказать, что кратность дальтоновской точки $p+q$ выражается числом атомов $p+q$ компонентов, образовавших химическое соединение. Этому требованию принципа корреляции кривая, порядок которой $p+q$, может удовлетворить лишь после распадения, вырождения.



Фиг. 2.

Обратимся к производным $\frac{dy}{dx}$ для каждой из ветвей, образующих сингулярную диаграмму. Для ветви BD, образованной p совпадающими прямыми, $\frac{dy}{dx}=\frac{1}{p}$ производная постоянна и выражается прямою, параллельной оси x, в положительной области, на расстоянии, равном такой доле единицы, сколько атомов компонента A вошло в соединение; для ветви AD $\frac{dy}{dx}=-\frac{1}{q}$ она также выражается параллельной оси x прямой, лежит в отрицательной области и образована по тому же правилу.

Соответственно излому прямолинейных ветвей диаграммы в дальтоновской точке прямолинейные производные образуют резкий скачок, разрыв сплошности, в этой точке. Размах разрыва достигает величины $\frac{p+q}{pq}$. Подобный разрыв, как мы видели, таится и в законе действия масс, на ряду с непрерывностью.

б) $K=0$. Переходим к другому предельному случаю, когда соединение в растворе нацело диссоциировано. Тогда числитель в уравнении (3) обращается в 0 и константа реакции также $K=0$.

Изотерма распадается на две параллельные линии:

$$y=0;\quad [1-(p+q-1)\,y]^{p+q-1}=0. \tag{5}$$

Из них первая совпадает с осью x и представляет физическую изотерму, указывающую на полное отсутствие соединения (см. фиг. 2); вторая же представляет пучок из $p+q-1$ совпадающих прямых, параллельный оси x на расстоянии $\frac{1}{p+q-1}$ от оси в положительной области, т. е. в области реальных значений. Этот результат с первого взгляда кажется непонятным: в системе, независимо от ее состава, как бы образуется неизменное количество соединения, которое между тем нацело распалось.

Не следует, однако, забывать, что при полной диссоциации соединения, иными словами при его отсутствии, коэффициенты p и q обращаются в нуль и пучок совпадающих прямых $[1-(p+q-1)y]^{p+q-1}=0$ мгновенно обращается в прямую $y=\infty$, уходящую в бесконечность.

Таковы предельные формы теоретической изотермы реакции образования соединения A_pB_q.

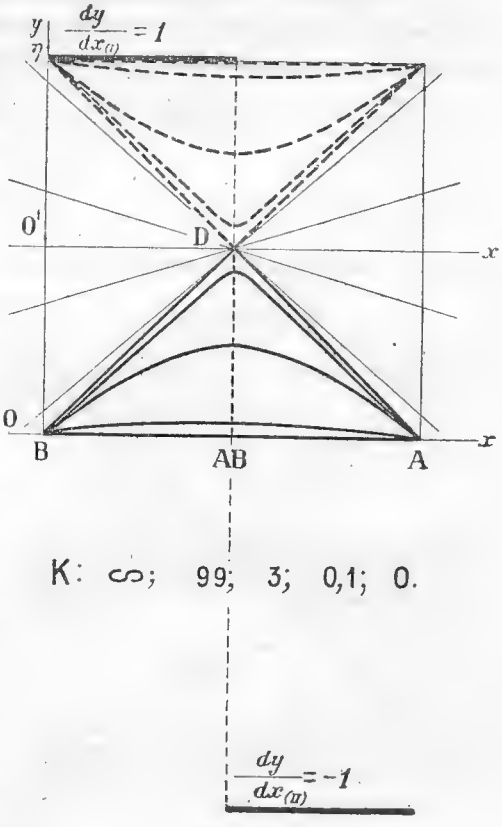
в Промежуточные случаи $\infty > K > 0$.

Теперь надлежит заполнить пространство между этими пределами и рассмотреть формы и эволюцию изотермы реакции при конечных положительных значениях константы реакции $\infty > K > 0$, т. е. при различных степенях диссоциации соединения. Эти именно условия являются типическими для растворов. Мы остановимся на частных случаях.

Соединение AB. Для простейшего соединения AB, образованного двумя атомами компонентов, изотерма реакции выражается гиперболой второго порядка:

$$Kx^2-(K+1)y^2-Kx+(K+1)y=0. \quad (6)$$

При $K=\infty$ гипербола распадается и сингулярная изотерма образована диагоналями квадрата, стороны которого равны 1; дальтоновская точка совпадает с центром его тяжести (см. фиг. 3). Отрезки диагоналей, не имеющие реального значения, изображены на фигуре пунктиром.



Фиг. 3.

При диссоциации соединения получается семейство гипербол, определяемых различными положительными значениями параметра K (константа равновесия). Диаграмма принимает обычный, не сингулярный вид. Центр гиперболы совпадает с дальтоновской точкою, которая, следовательно, играет роль и в строении несингулярной диаграммы. Одна ветвь гиперболы проходит через точки A и B чистых компонентов и представляет физическую изотерму; другая проходит через две другие вершины квадрата и реального значения не имеет (изображена пунктиром). При больших значениях K (на фигуре взято $K=99$) асимптоты гиперболы мало отклоняются от диагоналей квадрата, и ветви также близки к положению диагоналей. По мере уменьшения K (изображены случаи $K=3$ и $K=0.1$)

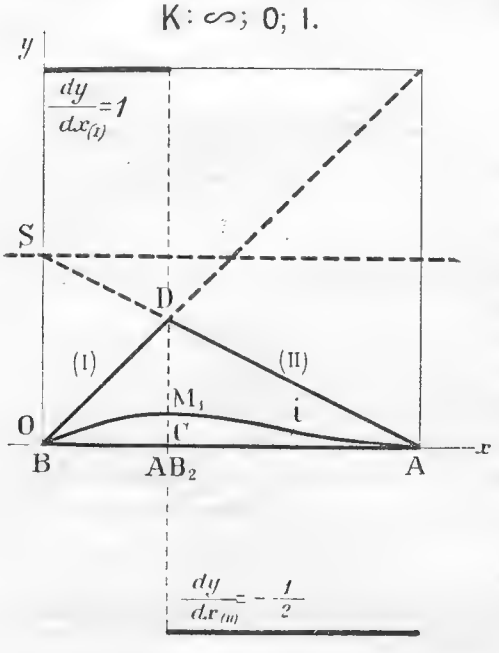
угол между асимптотами уменьшается, ветви гиперболы все больше расходятся, приближаясь к сторонам квадрата, с которыми они сольются при $K=0$, когда гипербола снова распадется. Сингулярная изотерма представляет предельное положение асимптот гиперболы.

Соединение AB_2. Рассмотрим вкратце еще случай соединения AB_2, образованного тремя атомами компонентов; здесь $p=1$ и $q=2$. Уравнение (3) изотермы реакции принимает вид:

$$Kx^3+3Kx^2y-4(K+1)y^3-2Kx^2-2Kxy+4(K+1)y^2+ \\ +Kx-(K+1)y=0 \qquad (7)$$

и представляет кривую третьего порядка.

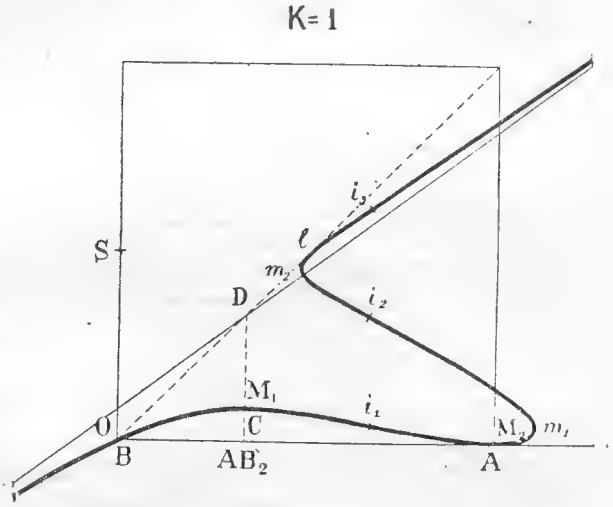
При $K=\infty$ и $K=0$ она, как сказано, распадается и предельные случаи изображены на фиг. 4. Сингулярная изотерма образована прямою (I), проходящей через начало координат (точка компонента B) по диагонали квадрата со стороной, равной 1, и двумя совпадающими прямыми (II); они соединяют точку A первого компонента с точкою S на оси второго компонента в расстоянии $^1/_2$ от начала. Абсцисса и ордината дальтоновской точки D равна $^1/_3$, кратность ее выражается числом 3, соответственно трем атомам в соединении AB_2. Когда $K=0$, физическая изотерма представлена осью x.



Фиг. 4.

$\infty > K > 0$. При конечном положительном значении K уравнение (7) выражает недостаточную гиперболу третьего порядка. На фиг. 5 она изображена для случая $K=1$. Кривая образована одной ветвью в форме серпантина и имеет одну вещественную асимптоту, проходящую через дальтоновскую точку сингулярной изотермы. Эта замечательная точка играет, таким образом, существенную роль и в строении несингулярной диаграммы. Кривая обладает двумя вершинами m_1 и m_2 с касательными, параллельными оси y, и двумя же M_1 и M_2 — с параллельными оси x; из них M_1 — максимум — лежит на ординате соединения и M_2 — минимум — совпадает с точкою того компонента A, один атом которого входит в соединение. Кривая касается диагонали BD в ее середине l. Три точки перегиба i_1, i_2 и i_3 лежат на одной вертикальной прямой в расстоянии $^2/_3$ от начала.

Наконец — и это особенно замечательно — гипербола обладает сингулярной точкою S. Она лежит в расстоянии $^1/_2$ от начала O на оси компонента B, два атома которого вошли в соединение. Сингулярная точка представляет изолированную или уединенную точку, т. е. вещественную точку пересечения двух мнимых касательных к кривой. Положение сингулярной точки и другие перечисленные признаки остаются неизменными при любых положительных значениях K. Положение сингулярной точки (но не ее вид) и другие указанные признаки, за исключением некоторых точек перегиба, сохраняются и при отрицательных значениях K.



Фиг. 5.

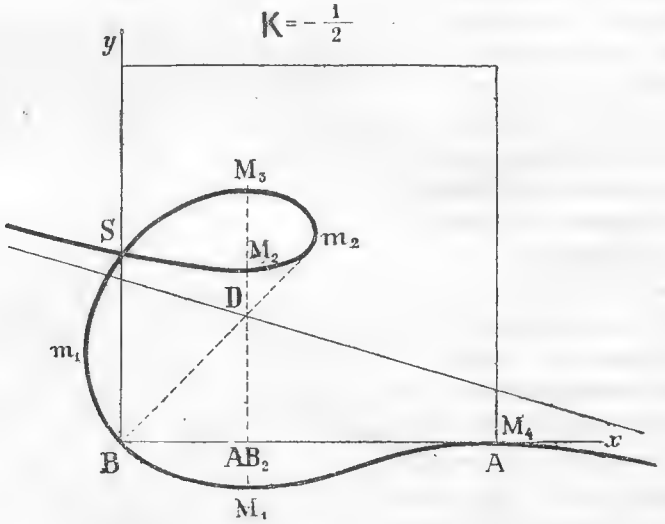
Физическая изотерма образована отрезком BM_1i_1A гиперболы, обладает максимумом M_1 на ординате соединения, точкою перегиба i_1 с абсциссой $x=^2/_3$ и касается оси состава в точке A. Зная положение максимума M_1 и сингулярной точки D, определим степень диссоциации из соотношения $\alpha=\frac{DM_1}{DC}$. При $K=1$ $\alpha=0.75$.

Физическая изотерма для $K=1$ нанесена и на фиг. 4. При изменении K от ∞ до 0 эта несингулярная изотерма BM_1i_1A пройдет все промежуточные положения от ADB до AB.

Эту эволюцию можно представить себе из рассмотрения фиг. 5. По мере возрастания K от его значения $K=1$ для фиг. 5, асимптота недостаточной гиперболы вращается около дальтоновской точки D против часовой стрелки, приближаясь к положению диагонали ODl, точка l гиперболы остается неизменной, точка же M_1 стремится к совпадению с D и асимптотическая ветвь кривой стремится к совпадению с предельным положением асимптоты. Обе половины петли серпантина BM_1Am_1l сближаются друг с другом, стремясь к положению линии ADS, проходящей через сингулярную точку S. В предельном положении при $K=\infty$ кривая распадается, причем асимптотическая ветвь занимает предельное положение асимптоты, а петля серпантина образует две совпадающие прямые AS; так образуется сингулярная изотерма реакции. Наоборот, при уменьшении K от значения $K=1$, асимптота вращается по часовой стрелке около точки D, стремясь к горизонтальному положению при $K=0$; при неизменности положения точки l точка M стремится к совпадению с точкою C.

Область кривой BM_1i_1A приближается к оси x, li_3 — к горизонтали Sl, Am_1i_2l — к диагонали lA. В пределе при $K=0$ распадение кривой происходит с разрывом: $m_1i_2m_2l$ и li_3 образуют две совпадающих прямых, параллельных оси x и проходящих через сингулярную точку S; они, как мы видели, уходят в бесконечность; область BM_1i_1A совпадает с осью x, образуя физическую прямолинейную изотерму.

Такова эволюция изотермы и генезис особых точек на ней при возрастании прочности соединений AB и AB_2 до полного отсутствия диссоциации.



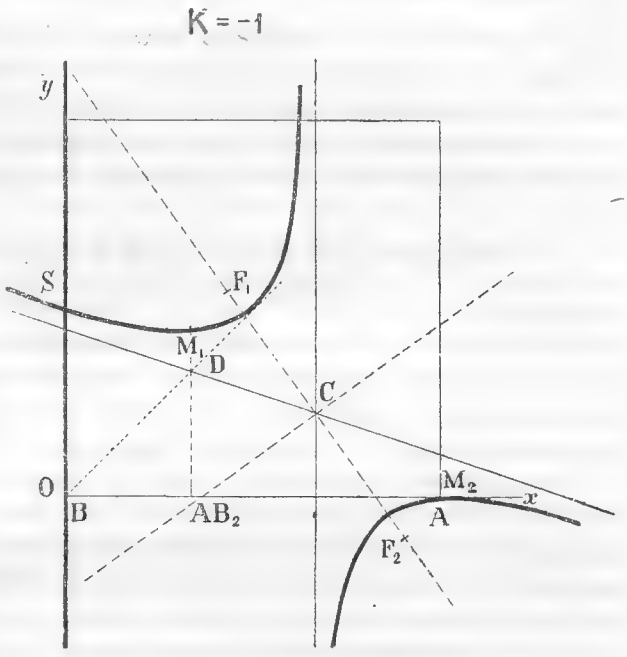
Фиг. 6.

$0>K>-\infty$. Интересно проследить эволюцию кривой и в области отрицательных значений K, не имеющей физического значения. Это исследование еще ярче обнаруживает нам природу дальтоновской точки, как результата распадения кривой.

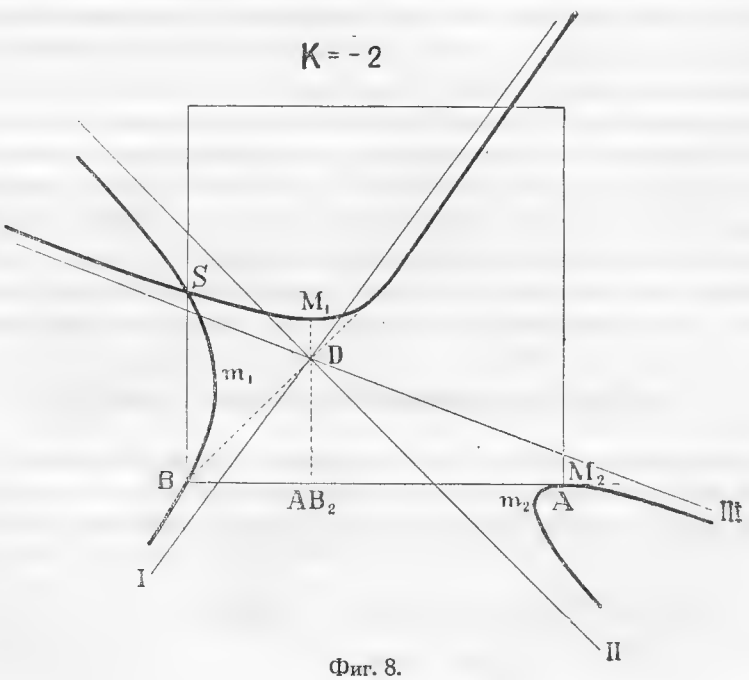
При $0>K>-1$ (см. фиг. 6 для $K=-\frac{1}{2}$) асимптота, вращаясь по часовой стрелке около дальтоновской точки, наклонена от горизонтали в обратную сторону. Сингулярная точка S становится узловой точкою, именно в ней появляется эллиптический узел. Отрезок кривой AMB между компонентами представляет как бы зеркальное отражение физической изотермы, но лежит в области отрицательных значений выходов определенного соединения.

При $K=-1$ кривая снова распадается, давая прямую, совпадающую с осью y, и гиперболу второго порядка (фиг. 7). В сингулярной точке S пересекаются прямая и ветвь гиперболы. Одна из асимптот гиперболы снова проходит через дальтоновскую точку. Остальные признаки, помимо точек перегиба, указанные для недостаточной кубической гиперболы, сохраняются и здесь.

Когда $-1 > K > -\infty$ отрицательная константа равновесия по абсолютной величине превосходит 1, кривая обращается в избыточную кубическую гиперболу (см. фиг. 8 для $K = -2$); она образована тремя ветвями и имеет три асимптоты, пересекающиеся в дальтоновской точке D. Сингулярная точка является узловой точкою; в ней появляется гиперболический узел. Сущность эволюции изотермы в этом случае сводится к тому, что три асимптоты кривой при приближении K к $-\infty$, вращаясь около дальтоновской точки, приближаются к сингулярной изотерме; она есть не что иное, как предельное положение асимптот избыточной кубической гиперболы.



Фиг. 7.



Фиг. 8.

Таким образом, бесконечно большое положительное и отрицательное значение константы равновесия $K = \pm\infty$ объединяется одним и тем же видом сингулярной диаграммы изотермы реакции.

Рассмотренная вкратце эволюция диаграммы изотермы реакции показывает, какую важную роль играет при этом дальтоновская точка.

Соотношение между изотермой реакции и изотермической диаграммою „состав-свойство"

Количество накопляемого в равновесной системе соединения переходит в качество этой системы. Поэтому диаграмма изотермы реакции, устанавливающая количество соединения, лежит, вообще говоря, в основе построения всякой изотермической диаграммы „состав-свойство".

Исключение составляют лишь те свойства, которые компоненты вносят с собою без изменения, входя в состав молекул соединения, — аддитивные свойства. Для них диаграмма выразится прямой линией, соединяющей точки свойств для компонентов. Это, так сказать, „немые свойства", ибо они ничего не могут сказать о природе системы.

Обладая диаграммою изотермы реакции, мы получаем весьма простой геометрический способ построения любой изотермической диаграммы „состав-свойство".[1]

Действительно, уравнение изотермы реакции (3) общего вида $F(x, y) = 0$ и уравнение равновесной изотермической диаграммы „состав-свойство" общего вида $\varphi(x, \eta) = 0$, где η представляет величину выбранного свойства, имеют общую независимую переменную, т. е. абсциссы, выражающие состав системы. Геометрическое построение искомой диаграммы сведется, следовательно, к целесообразному передвижению точек диаграммы изотермы реакции по их ординатам параллельно оси y. Величина передвижения определяется „уравнением связи", которое дает в математической форме соотношение $\psi(y, \eta) = 0$ между количеством соединения y и величиной свойства η. Каждое свойство имеет свое „уравнение связи", обусловленное физико-химической природой свойства. Построение изотермической диаграммы сводится, таким образом, к установлению „уравнения связи" и решению его относительно η в функции y.

Изотерма растворимости и изотерма реакции

В качестве измеримого свойства мною уже давно была выбрана изотермическая растворимость третьего индифферентного вещества в сложном бинарном растворителе из двух компонентов, вступающих в химиче-

1. Н. И. Степанов. Закон действующих масс, как основа изотермической диаграммы „состав-свойство". Первая всесоюзная конференция по физико-химическому анализу. Госхимтехиздат, Ленинградское отд., 1933, стр. 38.

ское взаимодействие.[1] Это химически нейтральное вещество не реагирует ни с каким-либо из активных компонентов, ни с образованным ими соединением. Намек на этот метод есть и у Д. И. Менделеева в его „Исследовании водных растворов по удельному весу"; говоря об изучении растворов с динамической стороны, он упоминает также о насыщении.[2]

Соотношение между числом растворимых граммолекул η и числом получившихся граммолекул соединения y установлено в форме закона постоянства изотермической молекулярной растворимости. Он утверждает, что отношение числа молекул η растворенного вещества, насыщающего раствор, к остальным молекулам, слагающим этот раствор, постоянно, независимо от процессов, протекающих в растворе. Математически он выражается следующим „уравнением связи":

$$\frac{\eta}{1-(p+q-1)\,y}=k; \tag{8}$$

здесь k — число граммолекул растворенного индифферентного вещества, приходящееся на граммолекулу бинарного сложного растворителя при данной температуре.

Исключая из уравнения изотермы реакции (3) и уравнения связи (8) y, получим уравнение изотермы растворимости:

$$\frac{[k(p+q-1)]^{p+q-1}\,(k-\eta)\,\eta^{p+q-1}}{k\,[k(p+q-1)\,x+p\eta-kp]^{p}\;[k(1-p-q)\,x+q\eta+k(p-1)]^{q}}=K. \tag{9}$$

Исследование уравнения (9) при различных значениях K дает нам в основном ту же картину эволюции изотермы растворимости, какую мы видели для изотермы реакции. При отсутствии диссоциации при $K=\infty$ на ней появляется дальтоновская точка, и физическая изотерма растворимости представляется двумя пересекающимися с изломом прямыми; она направлена острием вниз (см. фиг. 9).

В данный момент нас интересует геометрическое воспроизведение изотермы растворимости по изотерме реакции. Оно дает, конечно, тот же результат, что и непосредственное исследование уравнения (9), но более наглядным образом. Геометрическую связь обеих изотерм можно упростить, выбрав целесообразно масштаб. Именно, положив $k=1$, т. е. приняв за единицу растворимость индифферентного вещества в одной граммолекуле растворителя, она вычисляется по логарифмическому закону Шредера—Ле Шателье. Изучение уравнения связи (8) приводит к выводу, что при этом условии изотермы реакции и растворимости связаны следующим

[1] Н. И. Степанов. 1) Доклады Росс. Академии Наук, *A*, 1924, 31; 1925, 97; 2) Протоколы заседаний Отд. химии Р. Х. О., **30**, 1924, 7; **31**, 1925, 15; **32**, 1926, 10; 3) Изв. Инст. физ.-хим. анал., **3**, 1926, 466 и 482; **4**, вып. 1, 1928, 306; **5**, 1931, 57; **6**, 1933, 257, 268 и 271; 4) Первая всесоюзная конференция по физико-химическому анализу. Госхимтехиздат, Ленинградское отд., 1933, стр. 39 и 40.

[2] Д. И. Менделеев, l. c., стр. 3.

взаимоотношением. Проведем через дальтоновскую точку изотермы реакции (фиг. 3 и фиг. 9) горизонтальную линию и примем ее за ось абсцисс новой системы координат с началом в точке O'; ордината E изотермы растворимости получается из ординаты Y изотермы реакции переменою знака и представляет целое кратное ее; степень кратности равна числу молекул, исчезающих в системе в результате реакции. Изотерма растворимости представляет как бы своеобразное отражение изотермы реакции в зеркале, проходящем через дальтоновскую точку, но отражение это удалено за плоскость зеркала и степень удаления зависит от состава получающегося соединения. Взаимоотношение между изотермами можно выразить иначе: расстояние $Y+E$ между соответствующими точками обеих изотерм получается путем равномерного растяжения ординаты Y во столько раз, сколько атомов компонентов входит в молекулу образовавшегося в системе соединения.

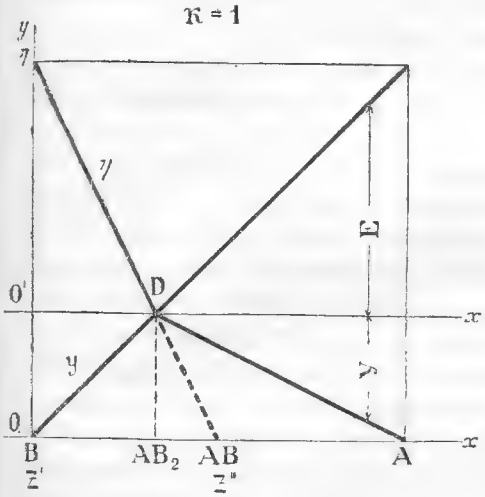
Частные примеры наглядно иллюстрируют этот вывод.

Изотерма растворимости при образовании соединения AB. При образовании простейшего бинарного соединения AB из двух молекул компонентов образуется одна молекула соединения; следовательно, исчезает одна молекула; в этом случае ордината E изотермы растворимости равна ординате Y изотермы реакции с обратным знаком: $E=-Y$. Обе изотермы представляют взаимное отражение в плоском зеркале $O'D$, проходящем через дальтоновскую точку D. Ясно, что для всякого состава A_pB_q образовавшегося соединения при выбранном масштабе $k=1$ дальтоновские точки обеих изотерм совпадают. Продолжения сингулярных прямолинейных изотерм за дальтоновскую точку и вторые ветви гипербол, обозначенные на фиг. 3 пунктиром и не имевшие реального значения, как изотермы реакции, ныне приобретают физическое значение, как изотермы растворимости, которые могут быть экспериментально осуществлены. Из фиг. 3 вытекает построение сингулярной изотермы растворимости, справедливое для всякого состава соединения A_pB_q. По обеим сторонам соединения возникают две точки, отвечающие соединениям $A_{p-1}B_q$ и A_pB_{q-1}, содержащим соответственно на один атом компонента меньше, чем соединение, образовавшееся в растворе; в нашем случае соединения AB это будут точки чистых компонентов B и A: прямые, образующие сингулярную изотерму растворимости, проходят через эти две точки и через точки, выражающие растворимость третьего вещества в чистых компонентах.

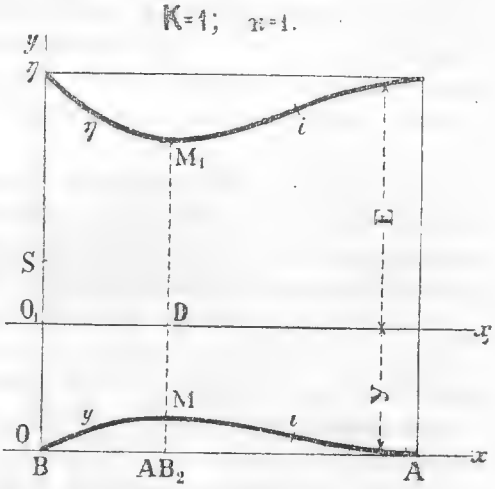
Изотерма растворимости при образовании соединения AB_2. При образовании одной молекулы соединения AB_2 из трех молекул компонентов исчезают две молекулы. Ордината изотермы растворимости E равна удвоенной ординате Y изотермы реакции с обратным знаком $E=-2Y$ и первая вдвое дальше от зеркала, чем вторая, исключая дальтоновскую точку, лежащую на зеркале. На фиг. 9 построение произведено для сингулярной изотермы. Вспомогательные точки Z' и Z'', через которые

проходят прямые, образующие изотермы, будут соответственно B и AB. На фиг. 10 изображено построение обычной изотермы растворимости для диссоциированного соединения AB_2. Оно воспроизводит характерные признаки изотермы реакции: минимум, отвечающий соединению, точку перегиба, касание к горизонтальной линии в точке компонента A.

Столь простой способ взаимного построения изотерм реакции и растворимости прежде всего ясно показывает, что эволюция обеих идет



Фиг. 9.



Фиг. 10.

одинаково и особой точке на одной отвечает особая или дальтоновская точка на другой. Далее, мы получаем возможность решить обратную задачу, именно получив сначала экспериментальным путем изотерму растворимости. Положение минимума установит состав химического соединения, образовавшегося в растворе. Зная форму соединения, построим изотерму реакции; она дает нам количество образовавшихся молекул. Таким образом, для простейшего случая появления одного бинарного соединения вопрос о химической природе раствора, и в качественном, и в количественном отношении, решается вполне.

Экспериментальные подтверждения. Теоретический вывод о появлении дальтоновской точки на кривой растворимости третьего индифферентного компонента, когда в сложном растворителе два других образуют недиссоциированное соединение, нашел экспериментальное подтверждение. Впервые это сделано при изучении тройной системы аллиловое горчичное масло-анилин-нафталин, произведенном мною и С. В. Липиным.[1]

[1] Н. И. Степанов и С. В. Липин. Доклады Росс. Академии Наук, *A*, 1925, 101. Изв. Инст. физ.-хим. анализа, 4, вып. 1, 1928, 323. Протоколы засед. Отд. химии Р. Ф. Х. О., 33, 1927, 66.

Работами акад. Н. С. Курнакова и его учеников доказано,[1] что при взаимодействии горчичных масел с первичными и вторичными аминами в растворе получаются недиссоциированные молекулы замещенных тиомочевин, характеризующиеся появлением дальтоновских точек на диаграммах бинарных систем, особенно на изотермах внутреннего трения. Именно эти бинарные системы и представляли прекрасный объект для опытной проверки наших теоретических выводов. Нафталин есть третье индифферентное вещество, изменение растворимости которого и является, согласно развитой теории, показателем проявления химизма в растворе. Изложенные сейчас для двойной системы выводы могут быть легко представлены в форме тройной системы[2] и тогда дело сведется к изучению изотерм в поле кристаллизации третьего индифферентного компонента.

На фиг. 11 представлены полученные нами результаты, именно в форме тройной системы. Мы видим, что изотерма нафталина образована двумя практически прямыми пересекающимися линиями и острие сингулярной изотермы направлено вниз; линии пересекаются на сингулярном луче, который отвечает равному числу молекул горчичного масла и анилина. Значит, в состав молекул соединения входит одинаковое число молекул обоих компонентов. Если бы их было по одной молекуле, AB, то прямые должны проходить через точки компонентов, согласно установленному правилу; если же молекула замещенной тиомочевины удвоенная A_2B_2, то прямые должны пройти через точки, лежащие на одну треть расстояния от компонентов; это точки вспомогательных соединений AB_2 и A_2B. Нет никакого сомнения, как видно из чертежа, что в растворе образуются удвоенные молекулы замещенной тиомочевины.

Таким образом, изучение изотерм в поле выделения третьего индифферентного компонента, или метод третьего компонента, дает нам ответ на вопрос о составе тех соединений, которые возникают в среде раствора, без предварительного выделения этих соединений.

В настоящее время работами Института физико-химического анализа[3] получен целый ряд примеров сингулярных изотерм, главным образом в области изучения соляных равновесий. И мы должны сказать, что „метод третьего компонента“ или изучение „ледяного поля“ является но-

[1] Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., **44**, 1912, 1964; Zeit. phys. Chem. **83**, 1913. 481. Н. С. Курнаков и И. Квят. Ж. Р. Х. О., **46**, 1914, 1372; Н. С. Курнаков и В. И. Соловьев, Ж. Р. Х. О., **48**, 1916, 1333.

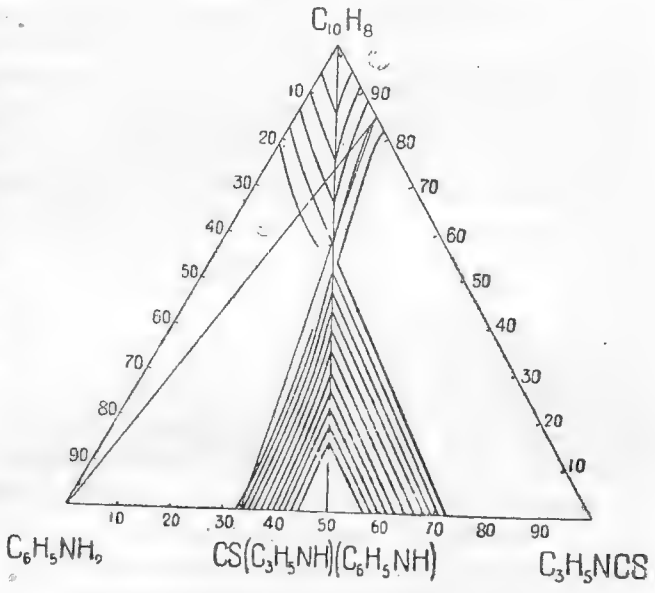
[2] Н. И. Степанов. Доклады Росс. Академии Наук, *A*, 1925, 97.

[3] Н. С. Курнаков и В. И. Николаев. Доклады Академии Наук, *A*, 1924, 145; Zeit. phys. Chem, **130**, 1927, 193. Н. С. Курнаков и В. А. Муромцев. Доклады Академии Наук, *A*, 1927, 262; Н. С. Курнаков и Е. Ф. Плаксина-Шишокина. Изв. Инст. физ.-хим. анал., **5**, 1931, 29; Н. С. Курнаков и М. И. Равич. Изв. Инст. физ-хим. анал., **6**, 1932, 169. В. И. Николаев. Доклады Акад. Наук, *A*, 1926, 59; Ж. Р. Х. О. **58**, 1926, 557; **60**, 1928, 893. Zeit. anorg. Chem., **181**, 1929, 249; В. И. Николаев и М. И. Равич. Ж. общ. хим. 1931, 785. В. П. Шишокин. Изв. Лен. политехн. инст., **33**, 1932, 154—155.

вым, подчас весьма чувствительным, методом познания химической природы сложного растворителя.

Дальнейшее развитие теории устанавливает возможность определения степени диссоциации соединения при несингулярной форме изотермы.[1]

Исследование теоретической формы изотермы в полях выделения других твердых фаз тройной системы доказало появление дальтоновской точки и в этих полях в случае образования недиссоциированных соединений в растворе.[2] На фиг. 11 изображена такая сингулярная изотерма для поля выделения замещенной аллилфенилтиомочевины; она также соответствует теоретической форме.



Фиг. 11.

Общие выводы

Характеризуя общие результаты „Исследования водных растворов по удельному весу", Д. И. Менделеев указывает на необходимость в дальнейшем усовершенствовать на ряду с методикою и воззрение на растворы. Он говорит:[3] „Механическое представление о них есть первое, грубейшее приближение, ныне, как стараюсь доказать, им ограничиться нельзя, необходимо принять химическое воздействие и определенные соединения, но они еще не изучены, они еще суть только «мнимые» и когда их реализуют, изучат и увеличат точность наблюдений, без сомнения, многое придется усовершенствовать в самом понятии о природе растворов и о тех причинах, от которых зависят «особые точки» растворов, прямолинейность производных (и в ней быть может окажутся свои особые пертурбации) $\frac{ds}{dp}$ и разрывы их сплошности, но я верю в то, что удельный

[1] Н. И. Степанов. Изв. Инст. физ.-хим. анал., 6, 1933, 257.
[2] Н. И. Степанов. Изв. Инст. физ.-хим. анал., 4, в. 1, 1928, 306; 6, 1933, 268.
[3] Д. И. Менделеев, l. c., стр. XX.

вес растворов, как и другие их свойства, все более и более, при дальнейшем изучении предмета, станут искоренять убеждение о механической простоте растворения и все определеннее и яснее, реальнее и несомненнее станут убеждать в существовании чистого химизма при акте растворения".

Ныне эти „мнимые" определенные соединения уже стали реальностью. Настала пора и для причин „особых точек", прямолинейности производных и разрывов их сплошности. Метрика химической диаграммы пошла своим, именно обратным путем, чтобы убедить в существовании чистого химизма при акте растворения. Метрика начала с того, что основной закон химического превращения вещества — закон действия масс — она представила в виде своеобразной диаграммы и развернула картину полной эволюции этой диаграммы для возможных степеней проявления химизма в растворе. И эта диаграмма дает нам именно те типы диаграмм „состав-свойство", которые экспериментально установлены физико-химическим анализом. Простейшей и основной изотермической равновесной диаграммою является изображение самого закона действующих масс.

Крайним предельным звеном в эволюции этой диаграммы, когда исчезают последние следы диссоциации соединения в растворе, оказывается сингулярная диаграмма с дальтоновской точкою Н. С. Курнакова; она отвечает „особой точке" Д. И. Менделеева. Она обладает всеми признаками, которыми Д. И. Менделеев характеризует свои „особые точки". Диаграмма образована пересечением с изломом двух отдельных ветвей, образующих диаграмму от компонентов до соединения; производные $\frac{dy}{dx}$ для каждой из этих ветвей представлены прямыми (параллельными оси x) линиями и эти производные претерпевают разрыв сплошности на ординате соединения.

Метрика диаграммы выясняет геометрическую природу дальтоновской точки — особой точки Менделеева: она есть результат пересечения продуктов распада, вырождения единой кривой, образующей всю диаграмму; она кратная точка и в ней совпадает столько геометрических точек, сколько молекул компонентов входит в молекулу соединения. Дальтоновская точка не принадлежит к числу сингулярных точек в том смысле, как они понимаются в аналитической геометрии. Мы видели, что такие сингулярные точки появляются на диаграмме, но они не отвечают составу образовавшегося соединения, неизменно сохраняют свое положение, независимо от диссоциации соединения; наконец, они становятся узловыми, т. е. получают форму, пригодную для выражения сингулярной диаграммы, лишь при таких величинах константы равновесия K, которые не имеют реального значения. Узловые точки не обладают и той кратностью, которая характеризует дальтоновскую точку.

Метрика диаграммы показывает ту новую и важную роль, которая принадлежит дальтоновской точке при построении обычной диаграммы

с диссоциированным соединением. Мы видели эту роль, следя за эволюцией диаграммы для случаев соединений AB и AB_2.

Таким образом, „особые точки“ Д. И. Менделеева лежат в самой природе закона действующих масс.

Метрика диаграммы указывает нам общий метод построения любой изотермической диаграммы „состав-свойство“, исходя из основной диаграммы — изотермы реакции. Нужно знать уравнение связи. При этом „особые точки“ сохраняются неизменными, лишь бы свойство не было аддитивным, „немым“.

Первый физико-химик, М. В. Ломоносов, определяет отношение химии, физики и математики красивой метафорой: „Химия — руками, Математика — очами физическими по справедливости назваться может“.[1] Всматриваясь этим пристальным и зорким взором в основной закон химического превращения, мы раскрываем таящиеся в нем форму и многообразие равновесной диаграммы и те „особые точки“, которые бессмертный творец химической теории растворов положил в основу своих представлений о их природе.

[1] Сочинения М. В. Ломоносова. Издание Академии Наук, т. 4, 1898, „Слово о пользе химии“, стр. 279.

N. I. Stepanov

LES POINTS REMARQUABLES DE LA THÉORIE DES SOLUTIONS DE MENDELÉEV ET LA MÉTRIQUE DU DIAGRAMME CHIMIQUE

Les progrès de l'analyse physico-chimique dans ces dernières années posent devant nous le problème de la déduction théorique de la forme du diagramme d'équilibre chimique „composition-propriété" et de l'évolution de ce diagramme en relation aves les phénomènes qui s'accomplissent dans la solution.

Connaissant la fonction mathématique qui lie telle propriété mesurable à la composition du système en tenant compte du chimisme qui se manifeste en lui, nous obtenons la possibilité, d'après l'aspect du diagramme, de pénétrer profondément la nature chimique du système étudié. Le diagramme théorique nous révèle non seulement le côté qualitatif, mais aussi le côté quantitatif de la transformation chimique. Cette partie de la théorie générale du diagramme d'équilibre a reçu le nom de „métrique" du diagramme, par opposition à sa topologie.

La métrique s'appuie, naturellement, sur les lois fondamentales qui régissent la transformation de la matière, avant tout sur la loi d'action chimique de masse.

Dans l'ouvrage classique de Mendeléev „Étude des solutions aqueuses d'après leur poids spécifique"[1] on trouve disséminées des indications et allusions touchant le rôle de la loi d'action de masse: „le côté chimique de la dissolution ... exige ... le changement de densité doit être proportionnel au produit des masses, c'est-à-dire doit s'exprimer par des fonctions paraboliques entre les combinaisons qui se forment dans la solution". „Les liquides donnent des solutions ... lorsque les molécules sont capables de s'unir en combinaisons lâches, si l'on peut dire, à l'état de dissociation ...; une telle combinaison ... soumise dans le milieu du liquide même aux conditions de décomposition et de reconstitution ... sera fortement et nettement subordonnée à la loi d'action de masse" ... „Dans mon esprit les dissolutions ..., comme les combinaisons définies ordinaires, sont au nombre des notions dominantes aujourd'hui dans la théorie de l'influence de la masse, de la dissociation, des gaz ...". Ces indications de Mendeléev invitaient les chimistes à poursuivre l'étude de la question.

[1] D. Mendeléev. Étude des solutions aqueuses d'après leur poids spécifique (en russe). St.-Pétersbourg, 1887, pp. XII, 237, 238, 239.

Caractéristique de la loi d'action de masse

Pour comprendre pleinement le rôle et l'importance de la loi d'action de masse pour la déduction du diagramme isothermique „composition-propriété", il est indispensable d'examiner attentivement cette loi, de discerner la multiformité que comporte son unité, de dégager les rapports qu'elle recèle, d'en révéler la dialectique.

Il convient tout d'abord de noter et de souligner les traits essentiels de cette loi. Établissant la constance d'une fonction déterminée des concentrations pour une température donnée, elle établit en même temps que pour un changement continu de composition du système en équilibre il se produit un changement c o n t i n u des concentrations de complexes moléculaires formés précisément a v e c r u p t u r e, conformément aux lois stéchiométriques. La loi d'action de masse réunit en elle ces deux contraires: la continuité et la rupture. Elle réconcilie les deux camps ennemis de la discussion historique entre Berthollet et Proust au début du siècle passé sur la question de la constance de composition des combinaisons chimiques.

Mendeléev distingue ces mêmes traits dans les solutions. Il écrit:[1] „Il est clair maintenant pour moi et incontestable, que les solutions sont régies par les lois ordinaires de la réaction chimique, qu'elles recèlent de même les combinaisons définies si importantes en chimie, qu'en dépit de l'apparente continuité du changement des propriétés il existe ici aussi des sauts brusques, des ruptures de continuité".

Ordinairement, dans l'étude et les applications de la loi d'action de masse, on place au premier plan son côté purement quantitatif. L'attention se porte surtout sur l'invariabilité, la conservation de la constante d'équilibre K dans la réaction, et non sur la réaction elle-même. Le même point de vue régnait autrefois par rapport à la loi de conservation de l'énergie, comme le remarque Engels.[2] Cette „grande loi fondamentale du mouvement était comprise comme une simple loi de conservation de l'énergie, comme la simple expression de l'indestructibilité et de l'incréabilité du mouvement", et pareille définition étroite et négative a cédé la place peu à peu à une définition positive, „à savoir à la théorie de la transformation de l'énergie", qui exprime nettement le côté qualitatif du phénomène.

La loi d'action de masse renferme elle aussi des traits caractérisant la transformation chimique même, pour l'équilibre atteint dans les différentes conditions. Pour les mettre en lumière, il faut tout d'abord établir, à l'aide de la loi, pour une valeur constante de K, la relation mathématique existant entre la composition variable du système exprimée à l'aide de ses composants, et la quantité de composé produite. Représentant géométriquement cette relation, nous obtiendrons le diagramme de l'isotherme de réaction, autrement dit nous exprimons par ce diagramme la loi même d'action de masse.

[1] D. Mendeléev, l. c., p. XVI.

[2] Fr. Engels. La dialectique de la nature. 1933, 6-e éd. russe, p. 213.

L'étape suivante sera d'établir la relation entre la forme de l'isotherme de réaction et la constante de réaction K. Ce résultat nous donnera le tableau de l'évolution du diagramme de l'isotherme de réaction, la constante de réaction K variant de 0 à ∞.

Ce plan une fois accompli, nous aurons mis en évidence et utilisé les relations inclues dans la loi d'action de masse, et la loi même nous apparaîtra alors dans toute sa multiformité, dans sa dynamique, dans son contenu qualitatif.

Diagramme de l'isotherme de réaction

Admettons que dans une solution il se produise entre les composants A et B d'un système binaire une réaction réversible

$$pA + qB \rightleftarrows A_pB_q \tag{1}$$

et qu'il s'établisse un équilibre mobile.

Dans le cas le plus simple la loi d'action de masse sera exprimée par les fractions en molécules-grammes $[A]$ et $[B]$ des composants restés libres, et par la fraction en molécules-grammes $[A_pB_q]$ de la combinaison résultante à l'état d'équilibre:

$$\frac{[A_pB_q]}{[A]^p\,[B]^q} = K. \tag{2}$$

Désignons la quantité du composant A, introduite dans le système, par sa fraction en molécules-grammes x; alors $1 - x$ sera la fraction en molécules-grammes du composant B; ces fractions expriment la composition du système. Désignons ensuite par y le nombre de molécules-grammes de la combinaison A_pB_q, obtenus d'une molécule-gramme du mélange initial. D'après l'équation (1), le nombre de molécules-grammes des composants A et B, restées libres, sera respectivement:

$$x - py \text{ et } 1 - x - qy,$$

et le nombre total de molécules-grammes de la combinaison A_pB_q et des composants A et B dans le système en équilibre:

$$1 - (p + q - 1)\,y.$$

Les fractions molécules-grammes de la combinaison $[A_pB_q]$ et des composants $[A]$ et $[B]$ s'exprimeront respectivement de la manière suivante:

$$[A_pB_q] = \frac{y}{1-(p+q-1)y};\quad [A] = \frac{x-py}{1-(p+q-1)y};\quad [B] = \frac{1-x-qy}{1-(p+q-1)y}.$$

Substituant ces valeurs dans l'équation (1), nous obtiendrons la loi d'action de masse sous la nouvelle forme suivante:

$$\frac{y\,[1-(p+q-1)y]^{p+q-1}}{(x-py)^p\,(1-x-qy)^q} = K. \tag{3}$$

Cette équation de l'isotherme de réaction nous donne pour une valeur déterminée de la constante de réaction K la relation existant entre la composition x du système en équilibre et la quantité y de la combinaison A_pB_q qui s'y est formée. La représentation géométrique de cette relation est précisément le diagramme de l'isotherme de réaction (fig. 1). Elle est ramenée aux coordonnées chimiques. Sur l'axe des abscisses nous portons, comme toujours, la composition du système exprimée par les fractions de molécules-grammes des composants; sur l'axe des ordonnées — le nombre de molécules-grammes de la combinaison A_pB_q formées, pour une valeur donnée de K, d'une molécule-gramme du système initial de la composition donnée. Donc, dans ce diagramme le rôle de „propriété" est rempli par la „quantité" ou le „rendement" de combinaison obtenue.

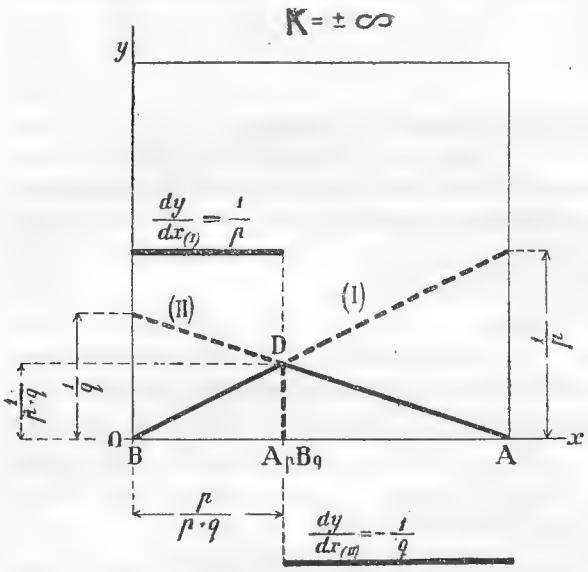


Fig. 1.

Il existe une relation tout à fait déterminée entre le degré de la courbe (3), qui exprime le diagramme de l'isotherme de réaction, et la composition chimique de la combinaison produite dans la solution: le degré de la courbe $p+q$ est indiqué par le nombre $p+q$ d'atomes (ou de molécules) des composants constituant la combinaison. Cette règle simple est une expression très nette du principe de l'affinité géométrique — corrélation existant entre la transformation chimique qui s'accomplit dans le système et les propriétés géométriques générales du diagramme, et qu'a signalée N. Kurnakov.[1]

Étude de la courbe de l'isotherme de réaction

Il s'agit d'examiner dans sa totalité la multiformité de la figure géométrique qu'implique l'équation (3) lorsque le paramètre K (constante d'équilibre) varie de ∞ jusqu'à 0.

[1] N. Kurnakov, Annales de l'Institut d'analyse physico-chimique (en russe), **2**, p. 219 (1924). Introduction à l'analyse physico-chimique (en russe). Leningrad, 1925, p. 52, et 1928, 2-e éd., p. 50.

1. Cas limites de la sombinaison A_pB_q.

a) $K = \infty$ En l'absence complète de dissociation de la combinaison, le dénominateur du membre gauche de l'équation (3) passe à 0 et la constante d'équilibre K prend une valeur positive infiniment grande, $K = \infty$. La courbe subit une décomposition, une dégénération (Entartung) — elle se dédouble en deux faisceaux de droites, formés respectivement de p et de q droites coïncidentes:

$$(x - py)^p = 0; \qquad (1 - x - qy)^q = 0. \tag{4}$$

Chaque faisceau (v. fig. 1) est issu du point du diagramme correspondant au composant B et A et coupe sur l'axe de l'autre composant un tronçon égal à $\frac{1}{p}$ ou $\frac{1}{q}$, où p et q sont le nombre d'atomes du composant donné qui entrent dans la molécule de la combinaison. Ce nombre est également celui des droites coïncidentes qui constituent le faisceau donné. Les faisceaux se recoupent au point D, dont l'abscisse représente la composition stéchiométrique de la combinaison A_pB_q, c'est-à-dire partage rationnellement l'axe de la composition AB, conformément à la loi de Dalton, et dont l'ordonnée indique le nombre de molécules-grammes de la combinaison non-dissociée qui se forment d'une molécule-gramme du système initial ayant la composition de cette combinaison. L'ordonnée représente une fraction d'unité $\frac{1}{p+q}$, dont le dénominateur est égal au nombre d'atomes des deux composants qui entrent dans la molécule de la combinaison. Les prolongements des faisceaux au-delà du point D, indiqués sur le graphique par le pointillé, n'ont pas des valeurs réelles vu qu'ils répondent à des quantités de la combinaison A_pB_q qui ne peuvent être obtenues d'une molécule-gramme du système de la composition correspondante.

Le diagramme physique de l'isotherme de réaction est donc constitué par deux droites formant un angle entre elles, avec rupture. Il appartient au type des diagrammes singuliers établis par N. Kurnakov[1] et renferme un point D, qui a reçu de lui le nom de point singulier ou de Dalton. Ce point possède toutes les propriétés du „point particulier" de Mendeléev. Entre une combinaison déterminée et ses composants, le diagramme est exprimé par deux fonctions, linéaires dans le cas donné, mais ces deux branches résultent du dédoublement d'une courbe unique exprimant le diagramme entier, d'un composant à l'autre.

La nature géométrique du point de Dalton apparaît particulièrement nette lorsqu'on considère attentivement la concordance qui existe entre la transformation chimique s'accomplissant dans le système et les modifications géométriques correspondantes dans le diagramme. Lorsqu'une combinaison

[1] N. Kurnakov et S. Žemčužnyj, Journal de la Soc. chimique russe (en russe), **44** (1912), 1990; Zeit. phys. Chem., **83** (1913), 481. — N. Kurnakov, Journ. Soc. chim. russe (en russe), **46** (2), 77 (1914); Zeit. anorg. Chem., **88** (1914), 109.

non-dissociée se forme dans le système, il se produit en un point déterminé du diagramme, sur l'axe d'un composant déterminé, une éjection en ligne droite de points qui comprend autant de jets séparés qu'il y a d'atomes de ce composant dans la combinaison. Le point de Dalton est formé par l'intersection de ces deux courants, et par conséquent autant de points géométriques viennent y coïncider, qu'il y a d'atomes des composants dans la molécule de la combinaison chimique. À la réunion d'un nombre déterminé d'atomes dans le système chimique correspond la réunion d'un nombre égal de points géométriques dans le diagramme chimique. Appliquant au point de Dalton les termes relatifs aux points nodaux des courbes de degrés supérieurs, on devra dire que la multiplicité du point de Dalton $p+q$ s'exprime par le nombre d'atomes $p+q$ des composants qui entre dans la combinaison chimique. La courbe de degré $p+q$ ne peut satisfaire à cette exigence du principe de corrélation qu'après son dédoublement ou dégéneration.

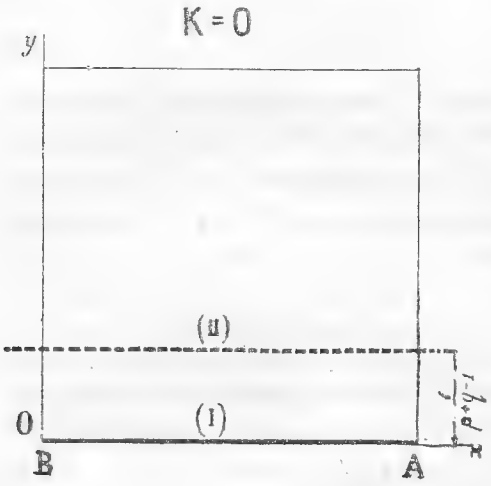


Fig. 2.

Considérons les dérivées $\frac{dy}{dx}$ pour chacune des branches formant le diagramme singulier. Pour la branche BD, constituée par p droites coïncidentes, $\frac{dy}{dx}=\frac{1}{p}$, la derivée est constante et s'exprime par une droite, dirigée parallèlement à l'axe des x, dans le domaine positif, à une distance égale à une fraction d'unité ayant pour dénominateur le nombre d'atomes du composant A entrés dans la combinaison; pour la branche AD, $\frac{dy}{dx}=-\frac{1}{q}$, la dérivée s'exprime également par une droite parallèle à l'axe des x, mais dans le domaine négatif et répondant à la même règle.

En conformité avec la rupture des branches rectilignes du diagramme au point de Dalton, les dérivées rectilignes présentent en ce point un saut brusque, une rupture de continuité. L'amplitude de cette rupture atteint $\frac{p+q}{pq}$. Comme nous l'avons vu, la loi d'action de masse comporte aussi pareille rupture, de pair avec la continuité.

b) $K=0$. Passons maintenant à l'autre cas limite, où le composé en dissolution est entièrement dissocié. Le numérateur dans l'équation (3) devient égal à 0 et la constante de réaction de même $K=0$. L'isotherme se dédouble en deux lignes parallèles:

$$y=0; \qquad [1-(p+q-1)y]^{p+q-1}=0. \tag{5}$$

La première coïncide avec l'axe des x et représente une isotherme physique indiquant une absence totale de combinaison (v. fig. 2); quant à la seconde, elle consiste en un faisceau de $p+q-1$ droites coïncidentes, parallèle à l'axe des x à une distance de $\frac{1}{p+q-1}$, situé dans le domaine positif, c'est-à-dire dans le domaine des valeurs réelles. À première vue, ce résultat paraît incompréhensible: dans le système, indépendamment de sa composition, il semble se former une quantité constante du composé — or celui-ci s'est complètement dissocié. Cependant il ne faut pas oublier qu'en cas de dissociation totale de la combinaison, autrement dit en l'absence de celle-ci, les coefficients p et q passent à 0 et le faisceau de droites coïncidentes $[1-(p+q-1)y]^{p+q-1}=0$ se transforme instantanément en une droite $y=\infty$, qui s'en va vers l'infini.

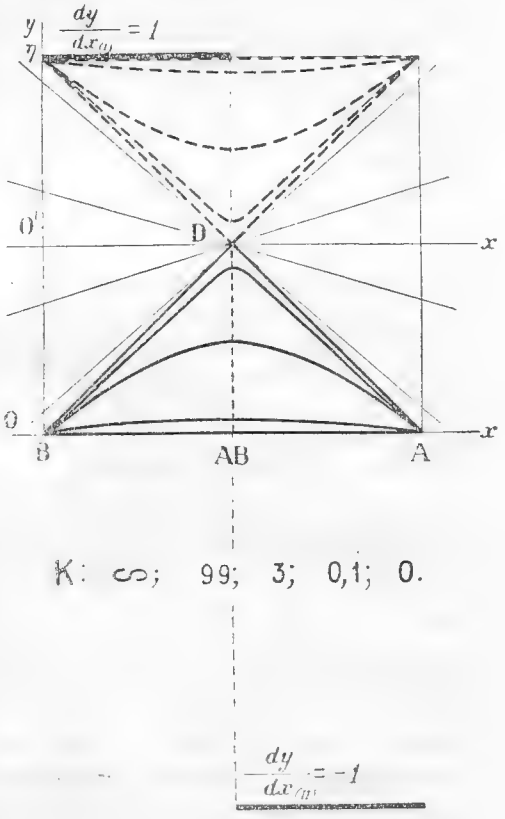


Fig. 3.

Telles sont les formes limites de l'isotherme théorique de la réaction qui donne lieu à la combinaison A_pB_q.

c) Cas intermédiaires

$\infty > K > 0$. Il s'agit maintenant de combler l'espace entre ces deux extrêmes et d'examiner la forme et l'évolution de l'isotherme de réaction pour des valeurs positives finies de la constante de réaction: $\infty > K > 0$, c'est-à-dire pour les différents degrés de dissociation de la combinaison. Ce sont là justement les conditions typiques pour les dissolutions. Arrêtonsnous à des cas particuliers.

Combinaison AB. Pour le cas le plus simple de la combinaison AB formée par deux atomes des composants, l'isotherme de réaction s'exprime par une hyperbole du second degré:

$$Kx^2-(K+1)y^2-Kx+(K+1)y=0. \qquad (6)$$

Pour $K=\infty$ l'hyperbole se décompose et l'isotherme singulière est formée par les diagonales d'un carré dont les côtés sont égaux à 1; le point de Dalton coïncide avec son centre de gravité (v. fig. 3). Les segments de diagonales qui n'ont pas une valeur réelle sont figurés en pointillé.

En cas de dissociation de la combinaison, on obtient une famille d'hyperboles, définies par les différentes valeur S positives du paramètre K (constante d'équilibre). Le diagramme prend son aspect ordinaire, non singulier. Le centre de l'hyperbole coïncide avec le point de Dalton, qui par conséquent joue aussi un rôle dans la structure du diagramme non-singulier. Une branche de l'hyperbole passe par les points A et B des composants purs et représente une isotherme physique; l'autre passe par les deux autres sommets du carré et n'a pas une valeur réelle (figurée en pointillé). Pour des grandes valeurs de K (sur la figure $K=99$) les asymptotes de l'hyperbole s'écartent insensiblement des diagonales du carré et ses branches aussi s'en rapprochent de près. À mesure que K diminue (pour les cas figurés $K=3$ et $K=0.1$), l'angle entre les asymptotes décroît, les branches de l'hyperbole s'écartent toujours davantage se rapprochant des côtés du carré, avec lesquels elles se confondront pour $K=0$, lorsque l'hyperbole se décomposera de nouveau. L'isotherme singulière représente la position limite des asymptotes de l'hyperbole.

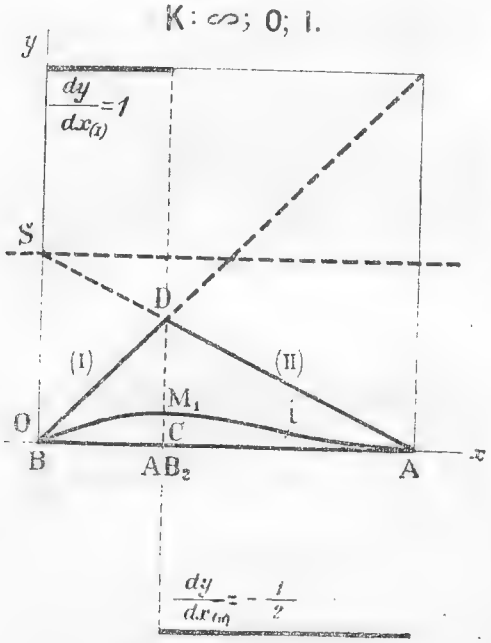


Fig. 4.

Combinaison AB_2. Examinons encore brièvement le cas de la combinaison AB_2, formée par trois atomes des composants; ici $p=1$ et $q=2$. L'équation (3) de l'isotherme de réaction prend la forme:

$$Kx^3+3Kx^2y-4(K+1)y^3-2Kx^2-2Kxy+4(K+1)y^2+Kx-(K+1)y=0 \quad (7)$$

et représente une courbe du troisième degré.

Pour $K=\infty$ et $K=0$, la courbe se décompose, comme nous l'avons dit; ces cas limites sont représentés sur la fig. 4. L'isotherme singulière est formée par la droite (I), qui passe par l'origine des coordonnées (point du composant B) suivant la diagonale du carré aux côtés égaux à 1 et par deux droites coïncidentes (II) qui relient le point A du premier composant au point S situé sur l'axe du deuxième composant à une distance de $^1/_2$ de l'origine. L'abscisse et l'ordonnée du point de Dalton sont égales à $^1/_3$, sa multiplicité est exprimée par le chiffre 3, correspondant aux trois atomes de la combinaison AB_2. Lorsque $K=0$, l'isotherme physique est représentée par l'axe des x.

$\infty > K > 0$. Pour une valeur finie positive de K, l'équation (7) exprime une hyperbole insuffisante du 3-e degré, représentée sur la fig. 5 pour le cas où $K = 1$. La courbe consiste en une branche en forme de serpentin et possède une asymptote matérielle passant par le point de Dalton de l'isotherme singulière. Ce point remarquable joue donc également un rôle essentiel dans la structure du diagramme non-singulier. La courbe présente deux sommets m_1 et m_2 à tangentes parallèles à l'axe des y, et deux autres M_1 et M_2 à tangentes parallèles à l'axe des x; M_1 — maximum — est situé sur l'ordonnée de la combinaison et M_2 — minimum — coïncide avec le point du composant A dont un atome entre dans la combinaison. La courbe touche la diagonale BD en son milieu l. Les trois points d'inflexion i_1, i_2 et i_3 se trouvent sur la verticale passant à la distance de $^2/_3$ de l'origine. Enfin, fait particulièrement remarquable, la courbe possède un point singulier S. Celui-ci est situé à la distance de $^1/_2$ de l'origine O sur l'axe du composant B, dont deux atomes sont entrés dans la combinaison. Le point singulier représente un point isolé, c'est-à-dire le point matériel d'intersection de deux tangentes imaginaires à la courbe. La position du point singulier et les autres caractères énumérés restent invariables pour n'importe quelle valeur positive de K. La position du point singulier (mais non son aspect) et les autres caractères indiqués, sauf certains points d'inflexion, subsistent également pour les valeurs négatives de K.

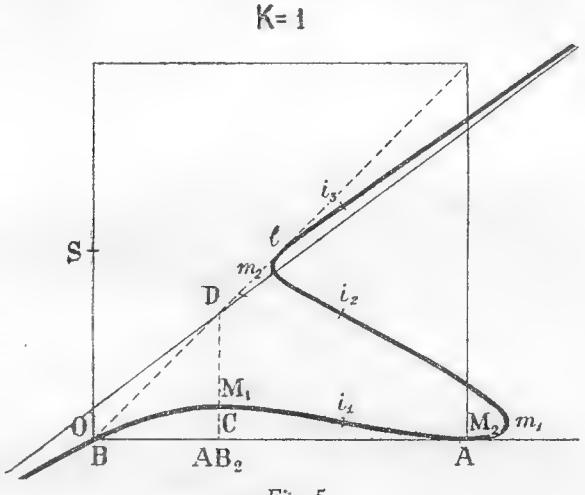


Fig. 5.

L'isotherme physique est formée par les segments BM_1i_1A de l'hyperbole; elle possède un maximum M_1 sur l'ordonnée de la combinaison, un point d'inflexion i_1, avec abscisse $x = {}^2/_3$, et touche l'axe de composition au point A. Connaissant la position du maximum M_1 et du point singulier D, nous déterminons le degré de dissociation à l'aide du rapport $\alpha = \frac{DM_1}{DC}$. Pour $K = 1$, $\alpha = 0.75$.

L'isotherme physique pour $K = 1$ est également indiquée sur la fig. 4. Pour K variant de ∞ à 0, cette isotherme non-singulière BM_1i_1A passera par toutes les positions intermédiaires depuis ADB jusqu'à AB.

L'examen de la fig. 5 permet de se rendre compte de cette évolution. À mesure que la valeur de K s'accroît, depuis $K = 1$, pour la fig. 5, l'asymptote de l'hyperbole insuffisante tourne autour du point de Dalton D en sens

inverse de l'aiguille d'une montre, se rapprochant de la position de la diagonale *ODl*, le point *l* de l'hyperbole reste invariable, tandis que le point M_1 tend à se confondre avec *D* et la branche asymptotique de la courbe — avec la position limite de l'asymptote. Les deux moitiés de la boucle du serpentin BM_1Am_1l se rapprochent l'une de l'autre, tendant vers la position de la ligne *ADS* qui passe par le point singulier *S*. Dans la position limite, pour $K=\infty$, la courbe se détruit, la branche asymptotique occupant la position limite de l'asymptote, tandis que la boucle du serpentin se résoud en deux droites coïncidentes *AS*: ainsi se forme l'isotherme singulière de réaction. In-

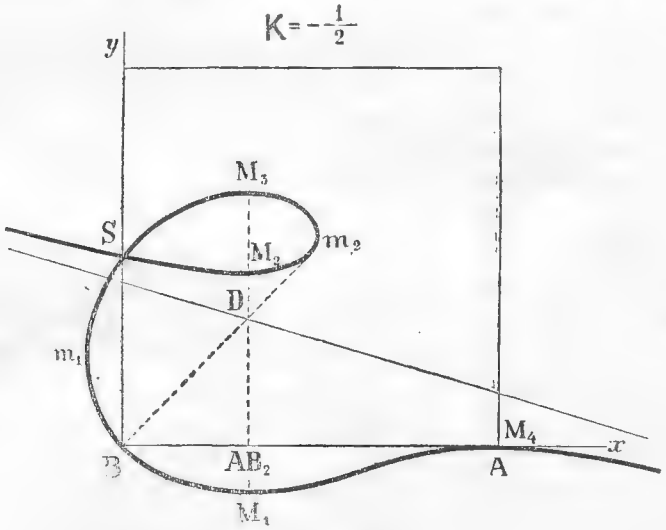


Fig. 6.

versement, lorsque *K* diminue à partir de la valeur $K=1$, l'asymptote se meut autour du point *D* dans le sens de l'aiguille d'une montre, tendant vers la position horizontale pour $K=0$; lorsque la position du point *l* reste invariable, le point M_1 tend à se confondre avec le point *C*. L'aire de la courbe BM_1i_1A se rapproche de l'axe des *x*, li_3 — de l'horizontale *Sl*, Am_1i_2l — de la diagonale *lA*. Dans le cas limite, pour $K=0$, la décomposition de la courbe se fait avec rupture; $m_1i_2m_2l$ et li_3 forment deux droites coïncidentes, parallèles à l'axe des *x* et passant par le point singulier *S*; comme nous l'avons vu, elles se dirigent vers l'infini; l'aire BM_1i_1A se confond avec l'axe des *x*, en formant une isotherme physique rectiligne.

Telle est l'évolution de l'isotherme et la genèse de ses points particuliers lorsque la stabilité des combinaisons *AB* et AB_2 augmente jusqu'à absence complète de dissociation.

$0>K>-\infty$. Il est intéressant de suivre l'évolution de la courbe également dans le domaine des valeurs négatives de *K*, qui n'a pas de valeur physique. Cette étude nous élucidera mieux encore la nature du point de Dalton, en tant que résultat de la dégénération de la courbe.

Pour $0 > K > -1$ (v. fig. 6 pour $K = -\frac{1}{2}$), l'asymptote, tournant dans le sens de l'aiguille d'une montre autour du point de Dalton, s'écarte de l'horizontale dans la direction opposée. Le point singulier S devient point nodal — c'est en lui précisement qu'apparaît le noeud elliptique. Le segment de la courbe AM_1B comprise entre les composants représente comme l'image réfléchie de l'isotherme physique, mais se trouve dans le domaine des valeurs négatives des quantités de combinaison déterminée produites.

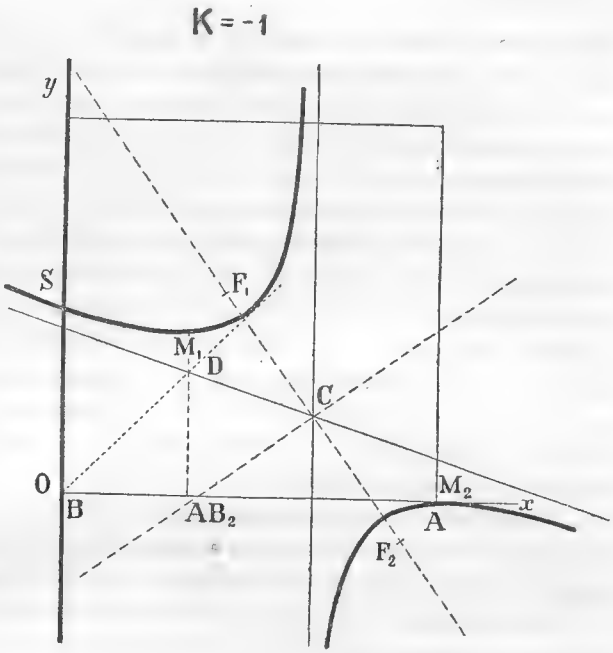


Fig. 7.

Pour $K = -1$, la courbe se décompose de nouveau, donnant une droite se confondant avec l'axe des y et une hyperbole du second degré (fig. 7).

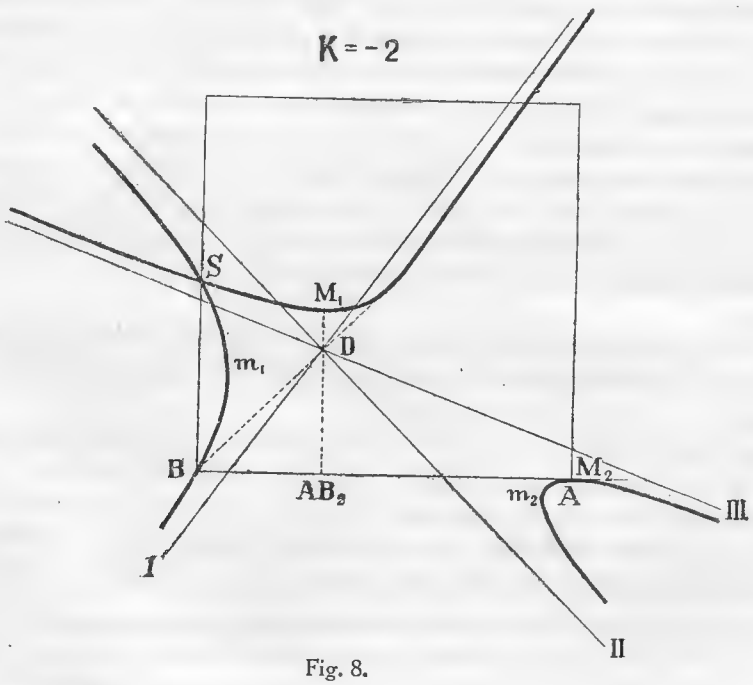


Fig. 8.

Le point singulier S est situé à l'intersection de la droite et de la branche de l'hyperbole. Une des asymptotes de l'hyperbole passe de nouveau par le point de Dalton. À part les points d'inflexion, les autres caractères indiqués pour l'hyperbole cubique incomplète subsistent ici également.

Lorsque $-1 > K > -\infty$, la constante d'équilibre négative est supérieure à 1 en valeur absolue et la courbe se transforme en une hyperbole cubique superflue (v. fig. 8 pour $K = -2$); elle est formée de trois branches et possède trois asymptotes qui se rencontrent au point de Dalton D. Le point singulier est un point nodal; c'est en lui qu'apparaît le noeud hyperbolique. Dans ce cas, l'évolution de l'isotherme consiste dans l'essentiel en ce que les trois asymptotes de la courbe, lorsque K se rapproche de $-\infty$, tournant autour du point de Dalton, se rapprochent de l'isotherme singulière; celle-ci n'est pas autre chose que la position limite des asymptotes de l'hyperbole cubique superflue.

Ainsi donc, les valeurs infiniment grandes positive et négative de la constante d'équilibre $K = \pm\infty$ donnent lieu à la même espèce de diagramme singulier de l'isotherme de réaction.

L'évolution du diagramme de l'isotherme de réaction que nous venons d'esquisser montre quel rôle important joue ici le point de Dalton.

Relation entre l'isotherme de réaction et le diagramme isothermique „composition-propriété"

La quantité de la combinaison accumulée dans le système en équilibre se convertit en qualité de ce système. C'est pourquoi, d'une manière générale, le diagramme de l'isotherme de réaction sert de base à la construction de tout diagramme isothermique „composition-propriété".

Seuls font exception les propriétés que les composants introduisent avec eux sans changement en entrant dans la molécule de la combinaison — les propriétés additives. Pour elles le diagramme s'exprimera par une droite reliant les points des propriétés des composants. Ce sont pour ainsi dire des „propriétés muettes", car elles ne peuvent rien nous dire sur la nature du système.

Le diagramme de l'isotherme de réaction une fois établi, nous disposons d'un moyen géométrique très simple pour construire n'importe quel diagramme isothermique „composition-propriété".[1]

En effet, l'équation de l'isotherme de réaction (3), de la forme générale $F(x, y) = 0$, et l'équation du diagramme isothermique d'équilibre „composition-propriété", de la forme générale $\varphi(x, \eta) = 0$, où η représente la grandeur de la propriété choisie, ont une variable indépendante commune, c'est-à-dire les abscisses exprimant la composition du système. La construction

[1] N. Stepanov. La loi d'action de masse comme base du diagramme isothermique „composition-propriété" (en russe). Première conférence de l'URSS sur l'analyse physico-chimique. Leningrad, 1933, p. 38.

géométrique du diagramme cherché se ramènera par conséquent à déplacer convenablement les points du diagramme de l'isotherme de réaction sur leurs ordonnées parallèlement à l'axe des y. La grandeur du déplacement est déterminée par „l'équation de liaison", qui donne sous une forme mathématique le rapport $\psi(y, \eta) = 0$ entre la quantité de la combinaison y et la grandeur de la propriété η. Chaque propriété a son „équation de liaison", déterminée par sa nature physico-chimique. La construction du diagramme isothermique revient donc à établir „l'équation de liaison" et à la résoudre par rapport à η en fonction de y.

Isotherme de solubilité et isotherme de réaction

Comme propriété mesurable j'ai pris depuis longtemps déjà la solubilité isothermique d'une tierce substance indifférente dans un dissolvant binaire complexe constitué par deux composants entrant en réaction chimique.[1] Cette substance chimiquement neutre ne réagit ni avec chacun des composants actifs, ni avec la combinaison formée par eux. On trouve une première indication sur cette méthode déjà chez Mendeléev, dans son travail „Étude des solutions aqueuses d'après leur poids spécifique": parlant de l'étude des solutions au point de vue dynamique, il fait mention également de la saturation.[2]

Le rapport entre le nombre de molécules-grammes solubles η et le nombre de molécules-grammes résultantes de la combinaison y est établi sous la forme de la loi de constance de solubilité moléculaire isothermique, qui dit que le rapport du nombre des molécules η de la substance dissoute saturant la solution aux autres molécules constituant cette solution est constant, indépendamment des phénomènes qui s'accomplissent dans la solution. Mathématiquement, elle s'exprime par „l'équation de liaison" suivante:

$$\frac{\eta}{1-(p+q-1)\,y} = k, \tag{8}$$

où k est le nombre de molécules-grammes de la substance indifférente dissoute pour une molécule-gramme du dissolvant binaire complexe à la température donnée.

Éliminant y de l'équation de l'isotherme de réaction (3) et de l'équation de liaison (8), nous obtenons l'équation de l'isotherme de solubilité:

$$\frac{[k\,(p+q-1)]^{\,p+q-1}\,(k-\eta)\,\eta^{\,p+q-1}}{k\,[k\,(p+q-1)\,x+p\eta-kp]^{\,p}\,[k\,(1-p-q)\,x+q\eta+k\,(p-1)]^{\,q}} = K. \tag{9}$$

[1] N. Stepanov. 1) Comptes rendus de l'Acad. d. Sciences de l'URSS, *A*, 1924, 31; 1925, 97; 2) Procès-verbaux des séances de la section de chimie de la Société physico-chimique russe, **30**, 1924, 7; **31**, 1925, 15; **32**, 1926, 10; 3) Annales de l'Institut d'analyse physico-chimique, **3**, 1926, 466 et 482; **4**, livr. I, 1928, 306; **5**, 1931, 57; **6**, 1933, 257, 268 et 271; 4) Première conférence de l'URSS sur l'analyse physico-chimique. Leningrad, 1933, p. 39 et 40. (Tous en russe.)

[2] D. Mendeléev, l. c., p. 3.

Étudiant l'équation (9) pour les différentes valeurs de K, nous obtenons le même tableau de l'évolution de l'isotherme de solubilité que nous avons vu pour l'isotherme de réaction. En l'absence de dissociation, pour $K=\infty$, on y voit apparaître le point de Dalton, et l'isotherme physique de solubilité est représentée par deux droites qui se coupent avec rupture; elle a son sommet dirigé vers le bas (v. fig. 9).

Ce qui nous intéresse en cet instant, c'est la reproduction géométrique de l'isotherme de solubilité d'après l'isotherme de réaction. Elle conduit naturellement au même résultat que l'étude directe de l'équation (9), mais par voie plus explicite. La relation géométrique entre les deux isothermes peut être simplifiée par le choix d'une échelle convenable, à savoir — en posant $k=1$, c'est-à-dire en prenant pour unité la solubilité de la substance indifférente dans une mólécule-gramme du dissolvant: elle se calcule alors d'aprés la loi logarithmique de Schröder—Le Chatelier. L'étude de l'équation de liaison (8) amène à la conclusion que dans ce cas les isothermes de réaction et de solubilité sont liées par la relation suivante. Traçons par le point de Dalton de l'isotherme de réaction (fig. 3 et fig. 9) une ligne horizontale et prenons la comme axe des abscisses d'un nouveau système de coordonnées avec origine au point O'; l'ordonnée E de l'isotherme de solubilité s'obtient de l'ordonnée Y de l'isotherme de réaction par changement de signe et en est un multiple entier; le degré de multiplicité est égal au nombre de molécules disparaissant dans le système à la suite de la réaction. L'isotherme de solubilité constitue comme l'image réfléchie de l'isotherme de réaction dans un miroir passant par le point de Dalton, mais cette image se trouve au-delà du plan du miroir à une distance qui varie suivant la composition de la combinaison produite. La relation entre les isothermes peut s'exprimer encore autrement: la distance $Y+E$ entre les points correspondants des deux isothermes s'obtient en étirant uniformément l'ordonnée Y d'autant de fois qu'il y a d'atomes composants dans la molécule de la combinaison formée dans le système.

Des exemples particuliers illustreront clairement cette conclusion.

L'isotherme de solubilité dans le cas d'une combinaison AB. Dans le cas le plus simple d'une combinaison binaire AB de deux molécules composantes, il se forme une molécule de la combinaison; par conséquent une molécule disparaît; l'ordonnée E de l'isotherme de solubilité est alors égale à l'ordonnée Y de l'isotherme de réaction et de signe contraire: $E=-Y$. Les deux isothermes représentent réciproquement leur image réflechie dans un miroir plan $O'D$ passant par le point de Dalton D. Il est évident que pour toute composition A_pB_q de la combinaison formée, au cas choisi où $k=1$, les points de Dalton des deux isothermes coïncident. Les prolongements des isothermes singulières rectilignes au-delà du point de Dalton et les secondes branches des hyperboles, indiquées sur la fig. 3 en pointillé comme n'ayant pas de valeur réelle en tant qu'isothermes de réaction, acquièrent maintenant une valeur physique en tant qu'isothermes de solubi-

lité pouvant être réalisées expérimentalement. La fig. 3 montre la structure de l'isotherme singulière de solubilité, valable pour n'importe quelle composition de la combinaison A_pB_q. Des deux côtés de la combinaison apparaissent deux points correspondant aux combinaisons $A_{p-1}B_q$ et A_pB_{q-1}, qui renferment respectivement un atome du composant de moins que la combinaison formée dans la solution; dans notre cas de combinaison AB, ce seront les points des composants purs B et A; les droites qui constituent l'isotherme singulière de solubilité passent par ces deux points et par les points exprimant la solubilité de la troisième substance dans les composants purs.

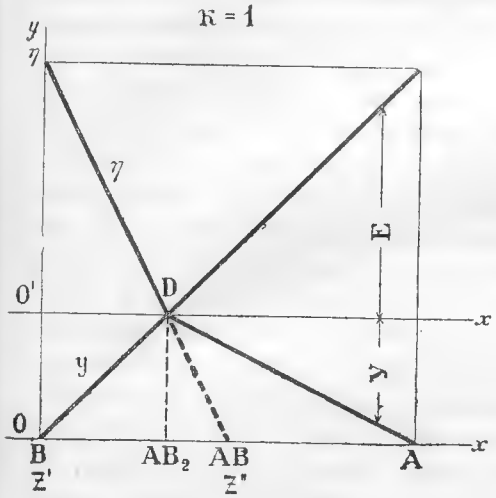


Fig. 9.

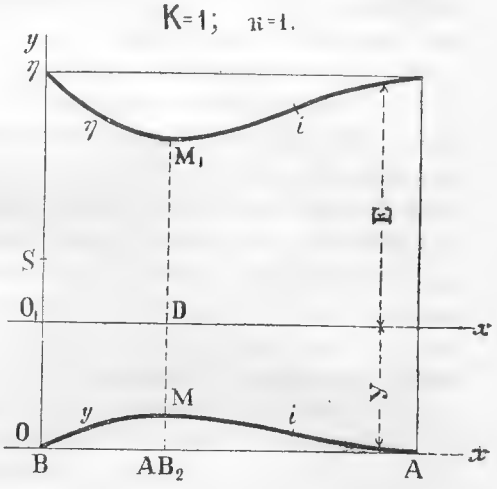


Fig. 10.

L'isotherme de solubilité dans le cas d'une combinaison AB_2. Lors de la formation d'une molécule de la combinaison AB_2 par trois molécules de composants, deux molécules disparaissent. L'ordonnée de l'isotherme de solubilité E est égale au double de l'ordonnée de l'isotherme de réaction Y et est de signe contraire: $E=-2Y$, et la première se trouve deux fois plus loin du miroir que la seconde, sauf le point de Dalton, qui se trouve sur le miroir. La fig. 9 représente l'isotherme singulière. Les points auxiliaires Z' et Z'', par lesquels passent les droites qui forment les isothermes, seront respectivement B et AB. La fig. 10 montre la configuration de l'isotherme ordinaire de solubilité pour une combinaison dissociée AB_2; elle reproduit les caractères typiques de l'isotherme de réaction: minimum correspondant à la combinaison, point d'inflexion, contact avec l'horizontale au point du composant A.

Ce procédé si simple de construction réciproque des isothermes de réaction et de solubilité montre tout d'abord clairement que leur évolution s'accomplit identiquement et qu'au point particulier de l'une correspond un point particulier ou de Dalton sur l'autre. Ensuite, il nous permet de résoudre

le problème inverse, c'est-à-dire en partant de l'isotherme de solubilité obtenu expérimentalement. La position du minimum déterminera la composition de la combinaison chimique formée dans la solution. Connaissant la formule de la combinaison, nous construirons l'isotherme de réaction, qui nous donnera le nombre de molécules produites. Ainsi donc, pour le cas le plus simple de formation d'une combinaison binaire, la question de la composition chimique de la solution est pleinement résolue, qualitativement et quantitativement.

Confirmation expérimentale. La déduction théorique de l'apparition du point de Dalton sur la courbe de solubilité du troisième composant indifférent, lorsque les deux autres forment dans le dissolvant complexe une combinaison non-dissociée, a trouvé une confirmation expérimentale. Cela fut fait pour la première fois lors de l'étude du système ternaire allylsénévol-aniline-naphtaline que j'ai effectuée avec S. Lipin.[1] Les recherches de N. Kurnakov[2] et de ses élèves ont démontré que dans la réaction des sénévols avec les amines primaires et secondaires il se produit dans la solution des molécules non-dissociées de thio-urées substituées, caractérisées par l'apparition de points de Dalton dans les diagrammes des systèmes binaires, surtout sur les isothermes de frottement intérieur. Ces systèmes binaires constituaient justement un excellent objet pour la vérification de nos déductions théoriques. La naphtaline est la troisième substance indifférente, dont le changement de solubilité, d'après la théorie exposée ici, sert précisément d'indicateur des manifestations du chimisme dans la solution. Les déductions ci-dessus concernant le système binaire peuvent aisément être présentées sous la forme de système ternaire[3] et la question se ramenera alors à étudier les isothermes dans le champ de cristallisation du troisième composant indifférent.

Sur la fig. 11 les résultats obtenus par nous sont représentés justement sous forme de système ternaire. Nous voyons que l'isotherme de la naphtaline est formée par deux lignes pratiquement droites qui se coupent et que la pointe de l'isotherme singulière est dirigée vers le bas; l'intersection des lignes a lieu sur le rayon singulier correspondant à un nombre égal de molécules du sénévol et d'aniline. Donc, il entre dans la molécule de la combinaison un même nombre de molécules des deux composants. S'il y en a une de chacun, AB, les droites doivent passer par les points des composants, conformément à la règle établie; si par contre la molécule de thio-urée substituée est doublée, A_2B_2, les droites doivent passer par des points situés à la distance de $^1/_3$ des composants; ce sont les points des combinai-

[1] N. Stepanov et S. Lipin. C. R. Acad. Sciences de l'URSS, *A*, 1925, 101; Annales de l'Institut d'analyse phys.-chimique, **4**, livr. 1, 1928, 323. Procès-verbaux d. séances de la section de chimie de la Société physico-chimique russe, **33**, 1927, 66. (En russe.)

[2] N. Kurnakov et S. Žemčužny. Journal de la Société chimique russe, **44**, 1912, 1964; Zeit. phys. Chem., **83**, 1913, 481; N. Kurnakov et I. Kviat, ibid., **46**, 1914, 1372; N. Kurnakov et V. Soloviev, ibid., **48**, 1916, 1333. (En russe.)

[3] N. Stepanov. C. R. Acad. Sciences de l'URSS, *A*, 1925, 97.

sons auxiliaires AB_2 et A_2B. Comme on le voit sur le graphique, il est hors de doute que les molécules doublées de thio-urée substituée se forment dans la solution.

Ainsi, l'étude des isothermes dans le champ de précipitation du troisième composant indifférent, ou la méthode du troisième composant, nous renseigne sur la composition des combinaisons qui se forment dans la solution, sans précipitation préalable de ces combinaisons.

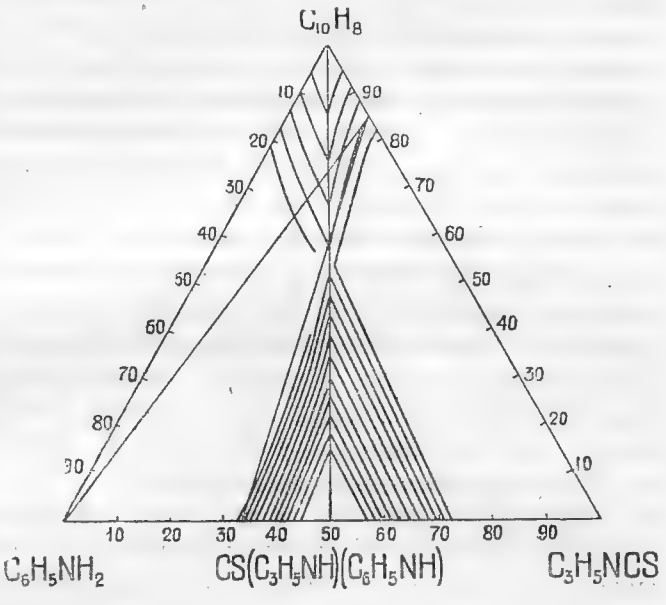


Fig. 11.

À l'heure actuelle, les travaux de l'Institut d'analyse physico-chimique[1] ont fourni toute une série d'exemples d'isothermes singulières, surtout dans le domaine des équilibres salins. Et nous devons dire que „la méthode du troisième composant" ou l'étude du „champ de glace" constitue une méthode nouvelle parfois très sensible pour reconnaître la nature chimique d'un dissolvant complexe.

Développant plus loin notre théorie, nous pouvons déterminer le degré de dissociation de la combinaison pour une forme non-singulière de l'isotherme.[2]

L'étude de la forme théorique de l'isotherme dans les champs de séparation des autres phases solides du système ternaire a prouvé l'apparition du point de Dalton dans ces champs aussi, en cas de formation de combinaisons non-dissociées dans la solution.[3] La fig. 11 représente une telle isotherme singulière pour le champ de cristallisation de thio-urée d'allyle-phényle, elle répond également à la forme théorique.

[1] N. Kurnakov et V. Nikolaev. C. R. Acad. Sciences de l'URSS, *A*, 1924, 145; Zeit. phys. Chem., **130**, 1927, 193; N. Kurnakov et B. Muromcev, ibid., 1927, 262; N. Kurnakov et E. Plaksina-Šišokina. Annales de l'Inst. d'analyse phys.-chim., **5**, 1931, 29; N. Kurnakov et M. Ravič, A nales de l'Inst. d'analyse phys.-chim., **6**, 1932, 169; V. Nikolaev, C. R. Acad. Sciences de l'URSS, *A*, 1926, 59; Journal de la Soc. chimique russe, **58**, 1926, 557; **60**, 1928, 893; Zeit. anorg. Chem., **181**, 1929, 249; V. Nikolaev et M. Ravič. Journal de la chimie générale 1931, 785; V. Šišokin, Annales de l'Inst. polytechnique. Leningrad, **33**, 1932, 154—155.

[2] N. Stepanov. Annales de l'Inst. d'analyse phys.-chim., **6**, 1933, 257.

[3] N. Stepanov. Annales de l'Inst. d'analyse phys.-chim. **4**, livr. l, 1928, 305; **6** 1933, 268.

Conclusions générales

Caractérisant les résultats généraux de l'„Etude des solutions aqueuses d'après le poids spécifique", Mendeléev indique qu'il est indispensable de perfectionner, en même temps que la méthode, nos idées sur les solutions. Il dit:[1] „Leur interprétation mécanique n'est qu'une première approximation très grossière; aujourd'hui, comme je tâche de le prouver, on ne peut plus s'en tenir à elle, il est indispensable d'admettre l'action chimique et des combinaisons déterminées; cependant celles-ci ne sont pas encore étudiées, elles ne sont qu'«imaginaires», et lorsqu'elles auront été réalisées, etudiées et précisées, il faudra certainement changer bien des choses dans notre conception même de la nature des solutions et des causes dont dépendent les «points particuliers» des solutions, le caractère rectiligne des dérivées $\frac{ds}{dp}$ (peut-être y découvrira-t-on aussi des perturbations particulières) et leurs ruptures de continuité. Mais je crois qu'à mesure que l'étude de la question s'avancera, le poids spécifique de la solution, aussi bien que les autres propriétés, extirperont de plus en plus la conviction de la simplicité mécanique du phénomène de dissolution et convaincront toujours plus clairement, plus réellement et plus irréfutablement de l'existence du chimisme pur dans l'acte de dissolution".

Aujourd'hui déjà ces combinaisons déterminées „imaginaires" sont devenues une réalité. C'est le tour maintenant des causes des „points particuliers", du caractère rectiligne des dérivées et de leurs ruptures de continuité. La métrique du diagramme chimique a suivi sa propre voie, la voie inverse, pour convaincre de l'existence du chimisme pur dans l'acte de dissolution. Elle a commencé par présenter la loi fondamentale de transformation chimique de la matière — la loi d'action de masse — sous forme d'un diagramme particulier—et a déployé le tableau de l'évolution complète de ce diagramme pour les degrés possibles de manifestation du chimisme dans la solution. Et ce diagramme nous donne justement les types de diagrammes „composition-propriété" qu'a établi expérimentalement l'analyse physico-chimique. Le diagramme isothermique fondamental d'équilibre le plus simple est la représentation de la loi même d'action de masse.

Le chaînon extrême de l'évolution de ce diagramme, où disparaissent les dernières traces de dissociation de la combinaison en dissolution, se trouve être le diagramme singulier avec le point de Dalton de N. Kurnakov; ce point répond au „point particulier" de Mendeléev. Il possède tous les caractères qui ont servi à Mendeléev à caractériser ses „points particuliers". Le diagramme est constitué par l'intersection avec rupture des deux différentes branches formant le diagramme depuis les composants jusqu'à la combinaison; les dérivées $\frac{dy}{dx}$ pour chacune de ces branches sont figurées par

[1] D. Mendeléev, l. c., p. XX.

des droites (parallèles à l'axe des x), et ces dérivées subissent une rupture de continuité sur l'ordonnée de combinaison.

La métrique du diagramme met en lumière la nature géométrique du point de Dalton — point particulier de Mendeléev: il est le résultat de l'intersection des produits de décomposition, de dégénération de la courbe unique qui forme tout le diagramme; c'est un point multiple, où viennent coïncider autant de points géométriques qu'il entre de molécules des composants dans la molécule de la combinaison. Le point de Dalton ne représente pas un point singulier au sens de la géométrie analytique. Nous avons vu que de tels points singuliers apparaissent dans le diagramme, mais ils ne répondent pas à la composition de la combinaison produite et conservent invariablement leur position, indépendamment de la dissociation de la combinaison; enfin, ils ne deviennent nodaux, c'est-à-dire n'acquièrent une forme susceptible d'exprimer le diagramme singulier, que pour des grandeurs de la constante d'équilibre K n'ayant pas de valeur réelle. Les points nodaux ne présentent pas non plus le caractère de multiplicité propre au point de Dalton.

La métrique du diagramme montre le rôle nouveau et important qui revient au point de Dalton dans la construction du diagramme ordinaire pour combinaison dissociée. Nous avons constaté ce rôle en étudiant l'évolution du diagramme pour les cas de combinaisons AB et AB_2. Ainsi donc, les „points particuliers" de Mendeléev sont dans la nature même de la loi d'action de masse.

La métrique du diagramme nous indique une méthode générale pour la construction de n'importe quel diagramme isothermique „composition-propriété" en partant du diagramme fondamental — celui de l'isotherme de réaction. Il faut connaître l'équation de liaison. Les „points particuliers" restent ici invariables, pourvu que la propriété ne soit pas additive, „muette".

Le premier chimiste-physicien, Lomonosov, définit le rapport entre la chimie, la physique et les mathématiques par cette belle métaphore: „La chimie peut à bon droit être appelée les mains de la physique et les mathématiques — ses yeux".[1]

Examinant avec ce regard attentif et perçant la loi fondamentale de transformation chimique, nous y découvrons la forme du diagramme d'équilibre sous ses aspects multiples et les „points particuliers" que le créateur immortel de la théorie chimique des solutions a mis à la base de sa conception de la nature des solutions.

[1] Oeuvres de M. Lomonosov. Edit. d. l'Acad. d. Sciences, v. 4, 1898, „Discours sur l'utilité de la chimie", p. 279.

Н. Д. Зелинский

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ И КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

В моем докладе на этом юбилейном собрании, посвященном чествованию памяти Д. И. Менделеева, я хочу остановиться на мыслях его „о влиянии соприкосновения на ход химических превращений".

Не подлежит сомнению, что контактные реакции и каталитические процессы тесно связаны между собой. Последние представляют только частный случай первых, имеющих общее значение. Часто трудно бывает различить в изучаемом явлении, с чем собственно мы имеем дело, с контактом или катализом. Есть, как известно, множество реакций, возникающих и идущих с большой скоростью от простого контакта или соприкосновения одного тела к другому, когда нельзя себе представить образования временных промежуточных соединений, в которых принимает участие катализатор. В настоящее время часто отождествляют каталитические реакции с чисто контактными явлениями, и происходит это оттого, что строго научного разграничения между контактом и катализом нельзя сделать. Насущные вопросы химии тесно связаны с контактными явлениями, представляющими одну из интереснейших областей нашей науки. Методическому, непрерывному и всестороннему изучению контакта и катализа суждено собрать больше всего тех ценных наблюдений, которые послужат для уяснения и понимания механики химизма. Каталитические реакции и контактные явления давно уже усердно изучаются и собрано много драгоценных данных, но сущность этих процессов все еще продолжает быть не совсем ясной и нет пока вполне удовлетворяющего нас объяснения, что собственно нужно разуметь под катализом и как он совершается.

Современные определения катализа мало отличаются от того, как думал ровно сто лет тому назад об этом предмете И. Я. Берцелиус („Gewisse Körper üben durch ihre Berührung mit anderen einen solchen Einfluss auf diese aus, dass eine chemische Wirksamkeit entsteht, Verbindungen zerstört oder neue gebildet werden, ohne dass der Körper, dessen Gegenwart dies veranlasst, den mindesten Anteil daran nimmt. Wir nennen die Ursache dieses Verhaltens die katalytische Kraft"). Берцелиус не допускает какого-либо химически уловимого влияния катализатора на течение реакций и говорит, что химическое действие возникает от простого соприкосновения одних тел с другими.

Из истории развития учения о катализе на основе экспериментальных данных видно, что большинство исследователей склонялось к допущению образования промежуточных продуктов реакции, в которых лишь временно принимает участие катализатор, остающийся в неизменном состоянии к концу процесса. Но не во всех каталитических процессах и, в особенности, контактных явлениях можно теоретически допустить возникновение промежуточных форм, в образовании которых участвует катализатор.

В исторической последовательности интересно привести рассуждение Менделеева[1] о причинах катализа и контактных явлений, высказанное им почти пятьдесят лет тому назад (1886 г.) в статье „О влиянии прикосновения на ход химических превращений", где он говорит: „представляя уединенную массу тела, мы во всех его состояниях должны признать на поверхности массы иной вид внутреннего движения, или иное расположение частей, частиц и атомов, чем внутри массы..." Далее привожу опять сказанное Менделеевым — „а если на свободной поверхности, ограничивающей тела, движения как частичные, так и атомные должны быть иными, чем внутри массы однородного вещества, то должны быть опять иные внутренние движения тела на месте встречи двух тел в точках их соприкосновения. (Тут произойдут действительные пертурбации, уклонения в движении и притом иного рода, чем на свободной поверхности.) Следует признать, что в обоих прикасающихся телах на точках или поверхности касания, движения как частичные, так и атомные должны быть иными, чем в остальной массе тел. Степень и даже срок пертурбаций или изменений движения будут зависеть от индивидуальностей тел касающихся, т. е. носить характер чисто химический. И по самому существу дела явления, совершающиеся на местах прикосновения различных тел, близки к прямым задачам химии, т. е. химическое взаимодействие совершается только при касании или проникновении в условиях, изменяющих движения, свойственные массам уединенных однородных тел. А с другой стороны необходимо признать, что движения частичные и атомные изменяются, как и состояния физические, под влиянием условий: температуры, давления и электрического напряжения, а следовательно наступающие через прикосновение постороннего тела изменения внутреннего движения в качественном и количественном отношении могут соответствовать тем изменениям внутреннего движения, которые совершаются от влияния указанных физических условий, например, от изменения температуры. Это заставляет сблизить каталитические или контактные влияния с диссоциационными, хотя не позволяет их смешивать между собою. Изменения, происходящие на плоскостях касания, могут понижать температуру реакции не только в акте замещения или соединения, но в области настоящих разложений, что собственно не было еще вполне ясным до сих пор".[2]

[1] Журн. Русск. хим. общ. **18**, 8 (1886).

[2] Подчеркнуто мною. *Н. З.*

Приведенные мысли Менделеева имеют выдающуюся ценность, и надо их вспомнить на этом съезде. Он развил и выявил то, что сокрыто было в формуле Берцелиуса. Механизм катализа и по представлению Менделеева не требует образования промежуточных продуктов, а зависит от степени напряжения химической системы, которое необходимо для химического акта, и приобретается в контакте с другим телом при обыкновенной или повышенной температуре. Изменения динамического характера молекул в процессе катализа не могут подлежать сомнению и, следовательно, они-то и являются главной причиною начала и хода контактных и каталитических реакций.

Как много общего с тем, что думал Менделеев об этом предмете, в последующих определениях катализа. Так, Штоман[1] говорит: „Katalyse ist ein Bewegungsvorgang der Atome in den Molekülen labiler Körper, welcher unter dem Hinzutritt einer von einem anderen Körper ausgesandten Kraft erfolgt und unter Verlust von Energie zur Bildung stabilerer Körper führt".

Несколько позже Оствальд[2] (1901 г.) так определяет роль катализатора: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert".

По Нернсту каталитические действия состоят в том, что присутствие определенных веществ ускоряет течение реакций, которые термодинамически и без них могли бы совершаться.

Несколько иное, далеко не общепринятое представление о химической природе катализа было высказано в 1906 г. Рашигом[3] в статье „Gedanken über Katalyse", где он говорит, что катализ протекает под внешним влиянием, изменяющим форму молекул, что в свою очередь вызывает изменение химических свойств их. Он так формулирует свою мысль: „Katalyse ist durch äussere Einflüsse bewirkte Änderung der Molekularstruktur, welche Änderung der chemischen Eigenschaften zur Folge hat".

Новым взглядом нужно признать именно эту зависимость реагирующей способности от формы, принятой молекулой. По мысли своей представление Рашига о катализе генетически связано с тем, что о значении и роли контактных явлений сказано и развито было за 20 лет перед тем еще в 1886 г. Менделеевым. Во взглядах на катализ Менделеева и Рашига есть много общего: если первый суть дела сводит к изменению под влиянием соприкосновения характера движения молекул и атомов, их составляющих, то второй весьма близок к такому же представлению, так как всякое изменение формы молекулярной системы не может не быть связано с новым иным состоянием напряжения частей, эту систему слагающих. Следовательно оба автора в разное время высказали почти одни и те же мысли о катализе, но Менделеев раньше и подробнее обобщил свои взгляды о значении и влиянии контакта на ход химических превращений.

[1] Zeit. für Biologie **31**, 364 (1894).
[2] Zeit. für Elektrochem. **7**, 995 (1901).
[3] Zeit. für angew. Chem. **19**, 1748, 2083 (1906).

Все это не обратило на себя должного внимания, а экспериментальные работы, сюда относящиеся, и теоретическое толкование механизма каталитических реакций по преимуществу сводились к возникновению временных промежуточных форм с непременным участием в них катализатора. В последнее время Боденштейн,[1] рассматривая механизм образования, под влиянием платины, воды из смеси водорода с кислородом, пришел к выводу, что в данном случае играет роль только поверхность металла. Адсорбированный платиной водород находится в ней не в виде гидрида или в диссоциированном состоянии, но в виде деформированных молекул водорода. Контактное тело, деформируя водородные молекулы, подготовляет их к реакции с кислородом. Эта деформация происходит в условиях развития поверхностью платины силового поля, влияющего на адсорбцию и тесно связанную с ней деформацию частиц. Такое объяснение чрезвычайно близко ко всему тому, что сказано было в свое время Менделеевым, если не исключительно в адсорбции видеть главный момент, подготовляющий тела к взаимодействию между собою. Для этого достаточно одного прикосновения с активной поверхностью контактного вещества, как думал Менделеев. Из русских химиков контактные явления исследовались еще в 1884 г. Д. П. Коноваловым, который показал, что многие тела при определенном состоянии их поверхност и действуют контактно; так, например, порошок кремнезема вызывает разложение некоторых сложных эфиров совершенно так же, как и платина.

В процессах гетерогенного катализа влияние прикосновения вызывает те изменения в движении и расположении атомов в частицах, которые подготовляют их к химическому акту.

Все представления последнего времени о механизме катализа сводятся к деятельному состоянию поверхности катализатора, к существованию на ней особых мест или активных центров (Тэйлор). Особое кристалло-физическое состояние кристаллической решетки катализатора также может быть причиной того, что гидрогенизационный и дегидрогенизационный катализ для определенного строения молекул легко совершается (Баландин).

На основании экспериментальных исследований по гидрогенизационному, дегидрогенизационному и необратимому катализу у меня постепенно слагалось представление, что в каталитических реакциях суть дела заключается не в образовании промежуточных временных форм. Последние не представляют conditio sine qua non для осуществления катализа. Эти сомнения мои поддержаны были вышеприведенными рассуждениями Менделеева о влиянии контакта на ход химических превращений. И чем больше приходилось работать в области катализа, идущего под влиянием металлов, тем более крепла мысль, что не промежуточные формы гидридов этих металлов играют здесь важную роль, а та или иная степень дисперсности

[1] Lieb. Ann. d. Chemie **440**, 177 (1924).

приготовленного катализатора. Поверхностная энергия его, вызывая изменения в молекулярных и атомных движениях соприкасающихся с ним молекул, деформируя последние, понижает температуру реакции их, ускоряет достижение равновесия системою.

Оствальд говорит: „катализатор есть каждое тело, которое изменяет скорость реакции, не входя в состав конечного продукта этой реакции". Это определение отвечало бы действительности, если бы катализатор, вступая или не вступая в образование промежуточных форм, не оказывал бы и разрушающего действия на катализуемую материю. Но последнего явления нельзя отрицать, ибо становится теперь ясным, насколько велико влияние прикосновения на ход химического процесса среди органических соединений, если часть материи при этом разрушается. Менделеев указывает на изменения динамического характера молекул при контакте. Однако динамика молекул тесно связана с их формою. Катализатор непрерывно участвует в реакции, изменяя и направляя активной поверхностью своей, в определенных термодинамических условиях, характер движения, а следовательно и форму молекул в сторону ускорения взаимодействия между ними. Но, совершая эту работу, катализатор часть молекул разрушает до конца, погребая себя под их обломками.

При более высокой температуре (выше 250°), в зависимости от химической природы катализатора, поверхностная энергия его становится настолько велика, что разрушение частиц, пришедших с нею в соприкосновение, начинает преобладать над теоретически ожидаемым нормальным течением реакции, это имеет место, например, когда никкель, а не платина и палладий, является контактным телом при катализе; и тот катализатор становится наиболее приемлемым, который, ускоряя процесс в определенном направлении, в этой работе своей не повышает динамического состояния частиц до того предела, когда наступает глубокий и полный их распад.

От познания сущности катализа в его целом и разнообразном проявлении мы еще далеки и делаем о нем только более или менее приемлемые научные догадки. Часто можно слышать и читать, как мало понятна специфическая роль катализатора. Она проявляет себя с особенной отчетливостью в области углеродистых соединений, где мы можем уже говорить об избирательном катализе.

Определенные взаимоотношения катализатора с формою молекул и их, следовательно, динамическим состоянием, изменяющимся под влиянием контакта и температуры, не подлежат сомнению, а потому от развития учения о законах контактных превращений нужно ждать разрешения основных принципов химической микромеханики. Мне думается, что развитие этого учения даст еще много ценного материала для химической статики и динамики. Эта точка зрения руководит мною во всех работах наших по катализу. Многочисленные наблюдения, сделанные за большой промежуток времени по изучению катализа, склоняют меня к тому объя-

снению каталитических реакций, к которому так давно, просто и так оригинально подошел Менделеев. Я не могу стать на точку зрения образования временных промежуточных форм в механизме контактных превращений не только в таких простых случаях, как контактное образование из гремучей смеси воды, но и в сложных процессах среди углеродистых веществ. Контакт и катализатор обусловливают реакцию не только своим присутствием, но представляют активно действующее начало в процессе: поверхностная энергия контакта глубоко изменяет химическую природу приходящих в соприкосновение с ним тел.

Позволю себе привести несколько примеров из области чисто контактных превращений, наблюдавшихся впервые мною и моими сотрудниками.

I. Явления необратимого катализа

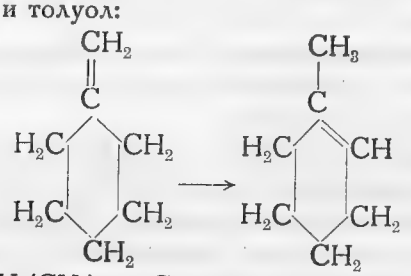
Так названо было мною перераспределение под влиянием платины или палладия водородных атомов между молекулами не сполна гидрированных шестичленных циклов. Приведу примеры, характеризующие такой катализ:

1. Циклогексен в паровой фазе (80—100°) при соприкосновении с платиной или палладием, не выделяя наружу водорода, нацело и быстро превращается в циклогексан и бензол:

$$3C_6H_{10} \rightarrow 2C_6H_{12} + C_6H_6.$$

Этот процесс совершается и при обыкновенной температуре, но только медленнее протекает. Он потому необратим, что нет катализатора, который из смеси бензола с гексаметиленом возродил бы циклогексен.

2. Весьма характерно для необратимого катализа, что он имеет место и в том случае, когда двойная связь находится вне цикла: так метиленциклогексан претерпевает предварительную изомеризацию в метилциклогексен с передвижением непредельной связи внутрь ядра и затем уже в нормальном порядке идет дальнейшее контактное превращение его в метилциклогексан и толуол:



$$3C_6H_9(CH_3) \rightarrow 2C_6H_{11}(CH_3) + C_6H_5(CH_3).$$

3. Чрезвычайно интересное отношение к контакту наблюдали мы для циклогексадиена.[1] Оба изомера 1.3 и 1.4 в контакте с платиною или пал-

[1] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 1420 (1933).

ладием моментально, подобно взрыву гремучей смеси, превращаются в циклогексен и бензол:

$$2C_6H_8 = C_6H_{10} + C_6H_6.$$

Тепловой эффект около 7700 кал. на молекулу. Дальнейшее превращение циклогексена в циклогексан и бензол совершается уже с меньшей скоростью.

Циклогексадиен (C_6H_8) в отличие от бензола (C_6H_6) представляет напряженное неустойчивое состояние молекулы, которое может быть, как мы видим, нарушено простым соприкосновением с активной поверхностью металла. У меня в течение 20 лет хранился препарат циклогексадиена в запаянной трубке, который и сохранил все первоначальные свои константы, так что нельзя было сделать заключения, что за это сравнительно долгое время хотя небольшая часть циклогексадиена самопроизвольно претерпела необратимый катализ.

II. Явления контактной изомеризации

1. При необратимом катализе, как выше сказано, нам приходилось наблюдать передвижение двойной связи в результате изомеризации, предшествующей катализу. Остановлюсь на простых примерах изомеризации под влиянием контакта. Так, непредельный углеводород 2.6-диметилоктен-7 действием палладия нацело был превращен нами в 2.6-диметилоктен-6.[1] Такое перемещение двойной связи в углеводороде под влиянием контакта с металлом без применения тех или иных реагентов представляет пример чисто контактного явления.[1]

2. Диметиловый эфир малеиновой кислоты был нацело превращен Р. Я. Левиной при контакте паров его с палладием в эфир фумаровой кислоты.

3. Металлические контакты способны проводить и тот вид изомеризации, где реагирующими и получающимися веществами являются цис- и транс-изомеры; при гидрогенизации ортоксилола в присутствии осмия получается цис-ортодиметилциклогексан, а при гидрогенизации под влиянием никкеля — транс-диметилциклогексан; причем еще доказано было нами,[2] что цис-диметилциклогексан в контакте с никкелем превращается в транс-форму.

III. Явления более глубоких превращений под влиянием контакта

1. Недавно[3] мы показали, что циклопентан (C_5H_{10}), самая прочная циклическая система, в которой напряжение и отклонение валентностей согласно теории Бейера, сведено почти к нулю, претерпевает разрыв

[1] Ibid., **62**, 1861 (1928).

[2] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **65** 1613 (1932).

[3] Зелинский, Казанский и Платэ, ibid., **66**, 1419 (1933).

кольца под влиянием платины при 300° в присутствии водорода, превращаясь количественно в парафиновый углеводород, обладающий всеми физическими константами, свойственными нормальному пентану (C_5H_{12}). Таким образом циклопентановое кольцо ведет себя в этих условиях как непредельное соединение.

В отсутствии контакта с платиной циклопентан, как раньше мы это доказали, нисколько не изменяется в атмосфере водорода, он пассивно ведет себя и в том случае, когда имеется контакт только с платиной и отсутствует водород.

Позволю себе обратить внимание, насколько химически разно ведут себя столь близкие по строению и столь прочные системы, как циклопентан и циклогексан. Если первый в вышеприведенных условиях гидрируется с расщеплением кольца до предела, то второй претерпевает полную дегидрогенизацию, превращаясь в бензол. Отмеченная нами в высокой степени характерная циклопентану свойственная особенность заставила нас обратить внимание и на отношение к платине в присутствии водорода, как гомологов циклопентана, так и конденсированных циклов, в состав которых входит кольцо циклопентана.

2. Метилциклопентан (C_6H_{12}) в результате контакта с платиною и водородом при 300° привел нас к изогексану (C_6H_{14}), т. е. к углеводороду с открытой цепью углеродных атомов.

3. Этилциклопентан (C_7H_{14}) в этих же условиях воздействия платины и водорода присоединил два атома водорода и перешел в изогептан.

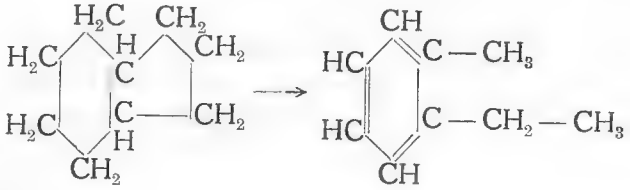
4. Пропилциклопентан, обработанный таким же образом, дал изооктан.

Таким образом гомологи циклопентана ведут себя так же, как и циклопентан, причем контактное гидрирование с разрывом кольца происходит тем легче, чем более тяжелый радикал входит в их состав. Для пропилциклопентана, например, достаточно однократного проведения над платиной при 300° в присутствии водорода, чтобы превратить его в отвечающий ему парафиновый углеводород изо-строения.

5. Возьмем теперь более сложные углеводороды: фенилциклопентан $C_6H_5 — C_5H_9$ и циклогексилциклопентан $C_6H_{11} — C_5H_9$. Оба они при контакте с платиной и водородом при 300° дают один и тот же катализат, состоящий из смеси изомерных амилбензолов, причем первый присоединяет по расколовшемуся циклопентановому кольцу два атома водорода, а второй кроме этого подвергается в то же время дегидрированию, выделяя шесть атомов водорода из циклогексильного радикала. Итак два полиметиленовых цикла, соединенные в одну молекулу и весьма близкие по строению и прочности своих ядер, не одинаково ведут себя при контакте с платиной.

6. Возьмем теперь конденсированную систему углеводорода, в состав которой входят те же два цикла, это инденоктагидрид или бицикло-[0.3.4.]-нонан (C_9H_{16}). В контакте с платиною, как выяснилось в опыте, проведен-

ном М. Б. Туровой, в присутствии водорода инденоктагидрид превращается в метил-этилбензол, откуда следует, что циклопентановое кольцо конденсированной системы и в этом случае, раскалываясь, присоединяет водород, а циклогексановое кольцо подвергается полной дегидрогенизации:



Приведенные опытные данные не оставляют сомнения в том, насколько сильное и различное по существу влияние оказывает соприкосновение с определенной решеткою металлической поверхности на поведение двух полиметиленовых циклов, которые так близки по своему строению и так разны по своему отношению к контактному процессу.

О СВОЕОБРАЗНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КОНТАКТА

Желая ближе выяснить в совместной работе с Н. И. Шуйкиным поведение циклогексана при контакте с никкелем, отложенным на гидрате окиси алюминия, мы натолкнулись на явления, которые не лишены теоретического интереса.

Сабатье и Сандерен, подвергая циклогексан действию никкеля в атмосфере водорода при 280°, заметили, что одновременно с дегидрогенизацией идет и полный распад циклогексана до метана.

Если проводить циклогексан при температуре от 300 до 350° над никкелем, отложенным на гидрате окиси алюминия, в токе водорода, то на ряду с дегидрированием его до бензола и распадом до метана наблюдается образование в значительном количестве углеводородов, кипящих гораздо выше бензола. Так, фракция 105—110° по остальным константам своим оказалась весьма близкой к толуолу, и при исчерпывающем бромировании (в присутствии бромистого алюминия) дала пентабромтолуол с т. пл. 283°. Фракция 130—140° оказалась состоящей из смеси ксилола (главным образом) и диметилциклогексана. Бромирование ее привело к тетрабромпараксилолу с т. пл. 256°. Газообразные продукты реакции состояли только из метана и водорода.

Полученные нами данные не оставляют сомнения в том, что циклогексан в указанных условиях претерпевает не только распад до метана, но и усложняет свою частицу синтетическим процессом. Механизм образования из циклогексана толуола, ксилола и диметил-циклогексана мы представляем себе участием свободных метиленовых радикалов, на которые в первую очередь и распадается гексаметилен в кон-

такте с нашим катализатором. Эти радикалы и метилируют происшедший в результате дегидрогенизации бензол до метил- и диметилбензола, а уцелевшие еще от дегидрогенизации молекулы циклогексана — до метил- и диметилциклогексана.

Если при действии очень высокой температуры 900—950°, в сильно разреженном пространстве, на предельные парафиновые углеводороды можно наблюдать, как ныне известно, появление свободных радикалов (метила и этила), то подобные же радикалы, как в нашем случае (метиленовые), могут очевидно возникать под влиянием определенного контакта и при более низких температурах при распаде циклических полиметиленовых соединений.

Я не вижу никаких оснований принимать во всех описанных случаях образование каких-либо промежуточных временных соединений между реагирующими веществами и контактным телом и считаю, что одного соприкосновения, как думал Менделеев, достаточно, чтобы вызвать ту динамическую напряженность частиц, которая в зависимости от строения их в одном случае ломает, уменьшая валентные связи между углеродными атомами, пентаметиленовый цикл, а в другом дегидрирует гексаметилен до предела, т. е. до бензола.

Только гексаметиленовое циклически построенное ядро способно к дегидрогенизационному процессу, только в нем уже и при температуре в 150° напряженность атомов водорода достигает того состояния, когда в контакте с платиной или палладием начинается выделение водорода.

Распад гексаметилена на водород и бензол можно рассматривать как диссоциацию при значительно пониженной температуре под влиянием контакта. Вне контакта с металлами стойкость гексаметилена настолько велика, что даже при температуре 550° он не подвергается дегидрогенизации.

В высшей степени загадочным является тот факт, что только углеводороды и их производные, основу строения которых составляет шестичленное ядро, так легко до предела теряют атомы водорода.

Процессы синтеза и распада в явлениях природы совершаются по одним и тем же законам, и мне думается, что шестичленное циклическое ядро гексаметилена, рассеивающее почти самопроизвольно — термодинамически так и должно быть — в пространство водородные атомы, уподобляется теоретически возможному, также циклическому, строению тех неделимых, которые составляют основное ядро радиоактивных элементов.

Из циклических ядер углеродистых веществ определенного строения рассеиваются так легко контактным процессом водородные атомы. Возможно, что подобно такому механизму массы гелия скопляются в космическом пространстве самопроизвольным лучистым распадом активных минеральных масс земной коры.

N. Zélinsky

D. MENDELÉEV ET LES PHÉNOMÈNES DE CONTACT

Dans mon rapport à cette assemblée jubilaire consacrée à la mémoire de D. Mendeléev je veux m'arrêter sur ses idées relatives à l'influence du contact sur la marche des transformations chimiques.

Il est hors de doute que les phénomènes de contact et les réactions catalytiques sont étroitement liés entre eux. Ces derniers ne constituent qu'un cas particulier de ces phénomènes qui ont un caractère général. Il est souvent difficile de discerner dans le cas étudié s'il s'agit, à proprement parler, de contact ou de catalyse. On sait qu'il existe une quantité de réactions très rapides provoquées par simple contact de deux corps, sans qu'on puisse concevoir la formation de combinaisons intermédiaires instables auxquelles participerait le catalyseur. Aujourd'hui on identifie souvent les réactions catalytiques avec les phénomènes de pur contact, ce qui s'explique par l'impossibilité d'une délimitation strictement scientifique entre le contact et la catalyse. Les problèmes actuels de la chimie sont en relation étroite avec les phénomènes de contact, qui constituent un des domaines les plus intéressants de notre science. L'étude méthodique, suivie et intégrale du contact et de la catalyse est destinée plus que toute autre à rassembler les observations précieuses qui contribueront à élucider et à expliquer le mécanisme chimique. Depuis longtemps déjà les réactions catalytiques et les phénomènes de contact sont activement étudiés et une quantité de données précieuses ont été recueillies, mais l'essence même de ces phénomènes reste toujours quelque peu obscure et nous n'avons pas jusqu'ici l'explication entièrement satisfaisante de ce qu'est en somme la catalyse et de la manière dont elle s'accomplit.

Les définitions actuelles de la catalyse diffèrent peu de la conception qu'en avait Berzelius il y a juste cent ans („Gewisse Körper üben durch ihre Berührung mit anderen einen solchen Einfluss auf diese aus, dass eine chemische Wirksamkeit entsteht, Verbindungen zerstört oder neue gebildet werden, ohne dass der Körper, dessen Gegenwart dies veranlasst, den mindesten Anteil daran nimmt. Wir nennen die Ursache dieses Verhaltens die katalytische Kraft"). Berzelius n'admet aucune influence chimiquement perceptible du catalyseur sur le cours de la réaction et dit que l'action chimique est produite par simple contact des corps entre eux.

L'histoire de l'évolution des théories de la catalyse basées sur l'expérimentation montre que la plupart des savants admettent la formation de produits intermédiaires de réaction, auxquels ne participe que temporairement le catalyseur, qui resterait intact à la fin de la réaction. Mais l'existence de composés labiles avec participation du catalyseur ne peut être théoriquement admise pour tous les phénomènes de catalyse et surtout de contact.

Du point de vue de l'histoire de la science il est intéressant de mentionner le raisonnement de Mendeléev[1] sur les causes de la catalyse et des phénomènes de contact, exposé par lui, il y a près de 50 ans (1886) dans l'article „De l'influence du contact sur la marche des transformations chimiques", où il écrit: „en nous représentant la masse isolée d'un corps, nous devons admettre pour n'importe quel état de ce corps qu'il existe à sa surface un autre genre de mouvement interne ou une autre disposition des particules, molécules de transition et atomes qu'à l'intérieur de la masse" ... Je cite plus loin — „et si à la surface les mouvements tant des molécules que des atomes doivent être autres qu'à l'intérieur de la masse d'une substance homogène, alors les mouvements internes aux points de contact des deux corps doivent de nouveau être différents. (Il se produira ici de véritables perturbations, des déviations de mouvement, d'un autre genre qu'à la surface libre). On doit admettre, qu'à la surface de transition des deux corps qui se touchent les mouvements tant moléculaires qu'atomiques sont autres que dans le reste de la masse des corps. Le degré, voire la durée des perturbations ou des modifications du mouvement, dépendront du caractère chimique des corps en contact, c'est-à-dire présenteront un caractère purement chimique. Et par leur essence même les phénomènes qui s'accomplissent aux lieux de contact de corps différents touchent directement aux problèmes de la chimie, autrement dit la réaction chimique n'a lieu qu'en cas de contact ou de pénétration, dans des conditions modifiant les mouvements propres aux masses des corps homogènes isolés. D'autre part, il faut admettre, que les mouvements des molécules et des atomes ainsi que l'état physique du corps dépendent des conditions de température, de pression et de tension électrique, par conséquent les modifications du mouvement interne dues au contact d'un corps étranger peuvent correspondre tant qualitativement que quantitativement aux modifications du mouvement interne provenant de l'action des conditions physiques mentionnées, par exemple du changement de la température. Cela nous oblige de rapprocher les actions catalytiques et de contact de celles de dissociation, sans nous permettre toutefois de les confondre. Les modifications qui s'accomplissent aux surfaces de contact peuvent abaisser la température de réaction non seulement dans les réactions de substitution ou de synthèse, mais aussi dans le domaine des décompositions, ce qui en somme n'était pas encore tout à fait clair jusqu'ici".[2]

[1] Journal de la Sociétéphys-chimique russe **18**, 8 (1886).

[2] Souligné par moi. *N. Z.*

Les idées de Mendeléev citées ci-dessus offrent un éminent intérêt, et il convient de les rappeler à ce congrès. Il a développé et mis en lumière ce que recélait la formule de Berzelius. Dans la conception de Mendeléev, le mécanisme de la catalyse n'exige pas non plus la formation de produits intermédiaires, mais dépend du degré de tension du système chimique indispensable à l'acte chimique et qui s'acquiert au contact d'un autre corps à la température ordinaire ou à une température plus élevée. Les modifications du caractère dynamique des molécules au cours de la catalyse ne peuvent être mises en doute et, par conséquent, ce sont elles précisément qui sont la cause principale provoquant les réactions catalytiques et de contact.

Combien les définitions ultérieures de la catalyse offrent de traits communs avec les idées de Mendeléev sur ce sujet! Ainsi Stohmann[1] dit: „Katalyse ist ein Bewegungsvorgang der Atome in den Molekülen labiler Körper, welcher unter dem Hinzutritt einer von einem anderen Körper ausgesandten Kraft erfolgt und unter Verlust von Energie zur Bildung stabilerer Körper führt".

Un peu plus tard, Ostwald[2] (1901) définit comme suit le rôle du catalyseur: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert".

Selon Nernst l'action des catalyseurs détermine l'accélération des réactions qui pourraient également s'accomplir thermodynamiquement sans leur présence.

Une conception quelque peu différente de la nature chimique de la catalyse, et qui est loin d'être universellement admise, a été exposée en 1906 par Raschig[3] dans son article „Gedanken über Katalyse", où il dit que la catalyse s'accomplit sous une influence extérieure qui modifie la forme des molécules, ce qui provoque à son tour un changement de leurs propriétés chimiques. Il formule son idée comme suit: „Katalyse ist durch äussere Einflüsse bewirkte Änderung der Molekularstruktur, welche Änderung der chemischen Eigenschaften zur Folge hat".

Ce qui est nouveau ici, c'est précisément l'idée de cette dépendance entre l'aptitude réactionelle et la forme prise par la molécule. La conception de Raschig est génétiquement liée aux idées que Mendeléev avait exprimé et développé déjà 20 ans plus tôt, en 1886, sur la nature et le rôle des phénomènes de contact. Les opinions de Mendeléev et de Raschig sur la catalyse ont beaucoup de commun: si le premier ramène la question à un changement, sous l'influence de contact, du caractère du mouvement des molécules et de leurs atomes, le second se rapproche de très près de cette manière de voir, puisque tout changement de la forme du système moléculaire est nécessairement lié au nouvel état de tension des parties constituantes

[1] Zeit. für Biologie **31**, 364 (1894).
[2] Zeit. für Elektrochemie **7**, 995 (1901).
[3] Zeit. für angew. Chem. **19**, 1748, 2083 (1906).

de ce système. Tous deux, par conséquent, ont exprimé à des époques différentes des idées presque identiques sur la catalyse, mais Mendeléev, avant Raschig, a développé plus en détail et généralisé ses idées concernant l'influence du contact sur la marche des transformations chimiques. Tout cela n'a pas suffisamment attiré l'attention des contemporains, et les travaux expérimentaux dans ce domaine, de même que l'interprétation théorique du mécanisme des réactions catalytiques, se réduisaient surtout à l'idée de la formation de formes intermédiaires instables avec participation obligatoire du catalyseur. Dans ces derniers temps Bodenstein,[1] étudiant le mécanisme de la formation de l'eau sous l'influence du platine à partir d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, est arrivé à la conclusion que dans ce cas seule la surface du métal joue un rôle. L'hydrogène adsorbé par le platine s'y trouve non pas sous forme d'hydrure ou à l'état de dissociation, mais à l'état de molécules d'hydrogène déformées. Le corps de contact, en déformant les molécules d'hydrogène, les prépare à la réaction avec l'oxygène. Cette déformation s'opère sous l'influence d'un champ de forces créé par la surface du platine influençant l'adsorption et la déformation des molécules qui s'y rattachent étroitement. Pareille interprétation se rapproche de très près de tout ce qu'avait dit autrefois Mendeléev, si l'on ne considère pas exclusivement l'adsorption comme facteur unique réglant l'aptitude réactionelle des molécules. Il suffit pour celle-ci du simple contact avec la surface active du corps de contact, comme pensait Mendeléev. Parmi les chimistes russes, les phénomènes de contact ont été étudiés déjà en 1884 par D. Konovalov, qui a montré que beaucoup de corps agissent par contact quand leur surface à été mise dans un état déterminé; ainsi par exemple, la silice en poudre provoque la décomposition de certains éthers-sels tout comme le platine.

Dans les phénomènes de catalyse hétérogène, l'influence de contact se traduit par les changements dans le mouvement et la disposition des atomes dans les molécules qui provoquent l'acte chimique.

Toutes les conceptions récentes du mécanisme de la catalyse ramènent celle-ci à un état actif de la surface du catalyseur, à la création de points particuliers ou centres actifs (Taylor). Un état cristallo-physique particulier du réseau cristallin du catalyseur peut également être la cause de ce que la catalyse d'hydrogénation ou de déshydrogénation s'opère facilement pour une structure moléculaire déterminée (Balandin).

Des études expérimentales sur la catalyse d'hydrogénation, de déshydrogénation et la catalyse irréversible m'ont conduit graduellement à la conception que dans les réactions catalytiques l'essentiel ne consiste pas dans la formation de formes intermédiaires transitoires. Ces dernières ne constituent pas une condition *sine qua non* de la réalisation de la catalyse. Mes doutes en ce sens étaient renforcés par les considérations ci-dessus de Mendeléev sur l'influence du contact sur la marche des transformations chimiques. Et

[1] Liebig's Ann. d. Chem. **440**, 177 (1924).

plus j'ai eu à travailler dans le domaine de la catalyse s'effectuant sous l'action des métaux, plus s'affermissait en moi l'idée que ce ne sont pas les formes intermédiaires d'hydrures de ces métaux qui jouent ici le rôle capital, mais bien le degré plus ou moins grand de dispersion du catalyseur utilisé. Son énergie superficielle, provoquant des modifications dans les mouvements moléculaires et atomiques des molécules qui entrent en contact avec lui les déforme, abaisse la température de leur réaction et accélère le passage du système à l'état d'équilibre.

Ostwald dit: „Le catalyseur est tout corps, qui modifie la vitesse de la réaction sans affecter la composition du produit final de cette réaction". Cette définition répondrait à la réalité si le catalyseur, qui participe ou non à la formation des produits intermédiaires, n'exerçait pas également une action destructive sur la matière catalysée. Or ce dernier phénomène ne peut être nié, car il est manifeste maintenant combien le contact influe sur le cours du processus chimique chez les composés organiques, quand une partie de la matière première s'y trouve détruite. Mendeléev remarque qu'en cas de contact il se produit des modifications du caractère dynamique des molécules. Mais la dynamique des molécules est étroitement liée à leur forme. Le catalyseur prend une part incessante à la réaction, modifiant et dirigeant, par sa surface active, dans des conditions thermodynamiques déterminées, le caractère du mouvement des molécules, et leur forme aussi, par conséquent accélère leur action les unes sur les autres. Mais en accomplissant ce travail, le catalyseur détruit à fond une partie des molécules et s'ensevelit sous leurs décombres.

À une température plus élevée (supérieure à 250°), suivant la nature chimique du catalyseur, son énergie superficielle s'accroît à tel point que la destruction des molécules arrivant en contact avec lui commence à prévaloir sur le cours normal de la réaction prévu théoriquement; c'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'au lieu du platine ou du palladium c'est le nickel qui sert de corps de contact dans la catalyse; et le meilleur catalyseur est celui qui, en accélérant le phénomène dans un sens déterminé, n'élève pas l'état dynamique des molécules jusqu'à la limite où commence leur décomposition profonde et totale.

Nous sommes loin encore de connaître l'essence de la catalyse dans son ensemble et dans ses manifestations multiples, et nous ne faisons à son sujet que des hypothèses scientifiques plus ou moins admissibles. On peut souvent entendre dire ou lire que le rôle spécifique du catalyseur est encore obscur. Il apparaît particulièrement toutefois nettement dans le domaine des carbures d'hydrogène, où nous pouvons déjà parler de catalyse sélective.

L'existence de relations déterminées entre le catalyseur et la forme des molécules et par conséquent la modification de leur état dynamique, sous l'influence du contact et de la température, est hors de doute. Aussi c'est du développement de nos connaissances sur les lois des transformations de contact que nous devons attendre l'élucidation des principes fondamentaux de la micro-

mécanique chimique. À mon avis, le progrès dans ce domaine nous fournira encore beaucoup de données précieuses pour la statique et la dynamique chimiques. C'est ce point de vue qui me guide dans tous mes travaux sur la catalyse. Mes nombreuses observations concernant la catalyse, qui se rapportent à une longue période de temps, m'amènent à l'explication des réactions catalytiques à laquelle Mendeléev était venu il y a si longtemps et d'une façon si simple et si originale. Je ne puis accepter l'hypothèse de la formation de produits intermédiaires transitoires dans le mécanisme des transformations de contact non seulement dans des cas simples tels que la formation par contact de l'eau, mais également dans beaucoup de réactions de chimie organique. Le contact et le catalyseur ne font que déterminer la réaction par leur simple présence, mais y jouent un rôle actif: l'énergie superficielle du catalyseur modifie profondément la nature chimique des molécules qui viennent en contact avec lui.

Je me suis permis d'exposer ici quelques exemples tirés du domaine des transformations de contact pures, observées pour la première fois par moi et mes collaborateurs.

I. Phénomènes de catalyse irréversible

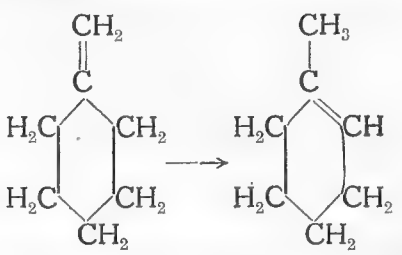
J'ai nommé ainsi le regroupement, sous l'influence du platine ou du palladium, des atomes d'hydrogène entre les molécules des cycles incomplètement hydrogénés. Voici des exemples caractérisant pareille catalyse:

1. Le cyclohexène à l'état de vapeur (80—100°), au contact du platine et du palladium, se transforme rapidement et entièrement en cyclohexane et benzène, sans dégagement d'hydrogène:

$$3C_6H_{10} \rightarrow 2C_6H_{12} + C_6H_6.$$

Cette reaction a lieu également à la température ordinaire, mais s'effectue plus lentement. Elle est irréversible, car il n'y a pas de catalyseur qui puisse régénérer le cyclohexène du mélange de benzène et d'hexaméthylène.

2. Un fait fort caractéristique pour la catalyse irréversible, c'est qu'elle se produit également au cas où la liaison double ce trouve en dehors du cycle; ainsi le méthylènecyclohexane subit une isomérisation préalable en méthylcyclohexène avec migration de la liaison double à l'intérieur du noyau, et alors seulement se poursuit dans l'ordre normal sa transformation par contact en méthylcyclohexane et toluène:



$$3C_6H_9(CH_3) \rightarrow 2C_6H_{11}(CH_3) + C_6H_5(CH_3).$$

3. Nous avons observé des réactions de contact extrêmement intéressantes chez le cyclohexadiène.[1] Les deux isomères 1.3, et 1.4, au contact du platine et du palladium, se transforment instantanément en cyclohexène et benzène:

$$2C_6H_8 = C_6H_{10} + C_6H_6.$$

L'effet thermique est d'environ 7700 cal/mol. La transformation du cyclohexène en cyclohexane et benzène, qui a lieu ensuite, s'effectue avec une vitesse déjà moindre.

Le cyclohexadiène (C_6H_8), contrairement au benzène (C_6H_6), présente un état d'équilibre instable de la molécule, qui, comme nous le voyons, peut être modifié par simple contact avec un corps étranger. J'ai conservé chez moi durant 20 années du cyclohexadiène dans un tube scellé; il a gardé toutes ses constantes initiales, en sorte qu'on n'a pas pu conclure qu'une partie quelconque, si minime soit-elle, ait subi spontanément une catalyse irréversible.

II. Phénomènes d'isomérisation de contact

1. Dans la catalyse irréversible, nous avons dû constater, comme nous l'avons dit plus haut, une migration de la liaison double à la suite d'une isomérisation précédant la catalyse. Examinons quelques exemples simples d'isomérisation sous l'influence du contact. Sous l'action du palladium, l'hydrocarbure non saturé 2,6-diméthyloctène-7 a été entièrement transformé par nous en 2,6-diméthyloctène-6.[2] Pareille migration de la liaison double dans un hydrocarbure sous l'influence du contact sans emploi d'aucun agent chimique représente un exemple de phénomène de contact pur.

2. En faisant agir par contact le palladium sur des vapeurs d'éther-sel diméthylique maléique, nous avons obtenu la transformation totale de ce dernier en éther-sel fumarique.

3. Les contacts métalliques sont susceptibles d'opérer également le genre d'isomérisation où les substances réagissantes et résultantes sont des cis- et trans-isomères; l'hydrogénation de l'orthoxylol en présence de l'osmium donne du cis-orthodiméthylcyclohexane, et en présence du nickel — du trans-diméthylcyclohexane; de plus nous avons démontré[3] avec E. Margolis qu'au contact du nickel le cis-diméthylcyclohexane passe à la forme trans.

III. Phénomènes de transformations plus profondes sous l'influence du contact

1. Récemment nous avons montré[4] que le cyclopentane (C_5H_{10}), le plus stable des systèmes cycliques, où la tension et la déviation des valences, d'ap-

[1] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 1420 (1933).
[2] Ibid. **62**, 1861 (1929).
[3] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1613 (1932).
[4] Zélinsky, Kasansky et Platé, ibid. **66**, 1419 (1933).

rès la théorie de Baeyer, sont réduites presque à zéro, subit une rupture du noyau cyclique sous l'influence du platine à la température de 300° et en présence de l'hydrogène se transforme quantitativement en hydrocarbure paraffinique, qui possède toutes les constantes physiques propres au pentane normal (C_5H_{12}). Ainsi donc, dans les conditions données, le noyau cyclique du cyclopentane se comporte comme une combinaison non-saturée.

En l'absence de contact avec le platine, le cyclopentane, ainsi que nous l'avons démontré ailleurs, ne subit aucune modification dans une atmosphère d'hydrogène; il se comporte passivement, de même, en cas de contact avec le platine, si l'hydrogène est absent.

Je me permets ici d'attirer votre attention sur la conduite chimique si différente de deux systèmes proches par leur structure et aussi stables que le cyclopentane et le cyclohexane. Tandis que le premier, dans les conditions indiquées, est hydrogéné avec rupture du noyau cyclique, le second subit une déshydrogénation complète, se transformant en benzène. Cette particularité hautement caractéristique propre au cyclopentane nous a incité à étudier également la manière de se comporter envers le platine en présence de l'hydrogène des homologues du cyclopentane, ainsi que des cycles condensés dans la structure desquels entre le noyau du cyclopentane.

2. Au contact du platine et de l'hydrogène, à la température de 300°, le méthylcyclopentane (C_6H_{12}) nous a donné de l'isohexane (C_6H_{14}), c'est-à-dire un hydrocarbure à chaîne ouverte de carbone.

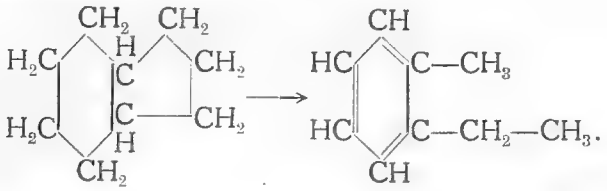
3. Dans les mêmes conditions l'éthylcyclopentane (C_7H_{14}) a additionné deux atomes d'hydrogène, donnant de l'isoheptane.

4. Le propylcyclopentane, traîté de la même manière, a donné de l'isooctane.

Ainsi les homologues du cyclopentane se comportent comme le cyclopentane lui-même, et l'hydrogénation par contact avec rupture du noyau cyclique s'effectue d'autant plus facilement, que le radical qui entre dans leur composition est plus lourd. Pour le propylcyclopentane, par exemple, il suffit d'un passage unique au-dessus du platine, à la température de 300° et en présence d'hydrogène, pour le transformer en l'hydrocarbure isoparaffinique.

5. Examinons maintenant des hydrocarbures plus complexes; le phénylcyclopentane ($C_6H_5—C_5H_9$) et le cyclohexylcyclopentane ($C_6H_{11}—C_5H_9$). Tous deux donnent au contact du platine et de l'hydrogène, à la température de 300°, le même produit de catalyse, consistant en un mélange d'amylbenzènes isomères, le premier s'adjoignant deux atomes d'hydrogène après rupture du noyau cyclique du cyclopentane et le second subissant en outre, simultanément, une déshydrogénation en dégageant six atomes d'hydrogène du radical cyclohexyl. Nous voyons donc que deux cycles polymethyléniques, combinés dans la même molécule et très proches par leur structure et par la stabilité de leurs noyaux, se comportent différemment au contact du platine.

6. Prenons maintenant un système condensé d'hydrocarbure, comprenant les deux mêmes cycles — l'indénoctahydrure ou bicyclo-(0. 3. 4)-nonane (C_9H_{16}). Comme l'a montré l'expérience exécutée par M. Tourova, l'indénoctahydrure se transforme, au contact du platine et en présence de l'hydrogène, en méthyl-éthyl-benzène, d'où il s'ensuit que dans ce cas également le noyau cyclique du cyclopentane du système condensé se rompt et incorpore de l'hydrogène, tandis que le noyau cyclique du cyclohexane subit une déshydrogénation complète:



Les résultats expérimentaux exposés ci-dessus ne laissent aucun doute sur l'action puissante et essentiellement différente, qu'exerce une surface métallique d'un réseau déterminé sur deux cycles polyméthyléniques si proches par leur structure et si divers par rapport au phénomène de contact.

SUR LA CURIEUSE TRANSFORMATION DU CYCLOHEXANE SOUS L'INFLUENCE DU CONTACT

Cherchant à élucider, en collaboration avec N. Šujkin, la conduite du cyclohexane au contact du nickel déposé sur de l'hydroxyde d'aluminium, je me suis heurté à des phénomènes non dépourvus d'intérêt théorique.

Sabatier et Senderens, qui ont soumis le cyclohexane à l'action du nickel dans une atmosphère d'hydrogène à 280°, ont constaté simultanément avec la déshydrogénation une dissociation totale du cyclohexane jusqu'au méthane.

Si l'on fait passer le cyclohexane, à une température de 300° à 350°, au-dessus du nickel déposé sur de l'hydroxyde d'aluminium et dans un courant d'hydrogène, on observe, outre la déshydrogénation jusqu'au benzène et la dissociation jusqu'au méthane, la formation d'une quantité importante d'hydrocarbures à point d'ébullition de beaucoup supérieur à celui du benzène. Ainsi, la fraction 105—110° s'est trouvée très voisine du toluène pour les autres constantes et a donné, en présence d'un excès de brome et de bromure d'aluminium, du pentabromure de toluène à température de fusion de 283°. La fraction de 130—140° représentait un mélange de xylène (principalement) et de diméthylcyclohexane; sa bromuration a donné du tétrabromure de paraxylène à température de fusion de 256°. Les produits gazeux consistaient uniquement en méthane et hydrogène.

Nos données montrent sans aucun doute possible que dans les conditions indiquées le cyclohexane est non seulement dissocié jusqu'au méthane

mais que des réactions de synthèse ont lieu simultanément. À notre avis, le mécanisme de la formation du toluène, du xylène et du diméthylcyclohexane à partir du cyclohexane s'explique par la participation de radicaux méthyléniques libres, qui sont justement les premiers produits de dissociation de l'hexaméthylène au contact de notre catalyseur. C'est une partie de ces radicaux qui méthylise le benzène, et les molécules de cyclohexane échappées encore à la déshydrogénation — jusqu'au méthyl- et au diméthylcyclohexane.

Si, comme nous le savons aujourd'hui, on peut constater l'apparition de radicaux libres (méthyle et éthyle) à des températures très élevées (900—950°) agissant dans une atmosphère fortement raréfiée sur des hydrocarbures paraffiniques saturés, des radicaux semblables (méthyléniques) peuvent évidemment se former aussi, sous l'influence d'un contact déterminé, à des températures inférieures, par dissociation des combinaisons cycliques polyméthyléniques.

Je ne vois aucune raison d'admettre, dans tous les cas décrits, la formation de combinaisons intermédiaires transitoires quelconques entre les substances réagissantes et le corps de contact, et j'estime que le seul contact, comme pensait Mendeléev, suffit à provoquer la tension dynamique des molécules, qui, selon leur structure, dans un cas rompt le cycle pentaméthylénique en affaiblissant les liens de valence entre les atomes de carbone, dans l'autre déshydrogénise l'hexaméthylène complètement, c'est-à-dire jusqu'au benzène.

Seul le noyau hexaméthylénique est susceptible de déshydrogénation; c'est là seulement que déjà à la température de 150° la tension des atomes d'hydrogène atteint le niveau où le contact du platine et du palladium provoque le dégagement de l'hydrogène.

La décomposition de l'hexaméthylène en hydrogène et benzène peut être considérée comme une dissociation par contact à une température considérablement abaissée. En l'absence de contact avec ces métaux la stabilité de l'hexaméthylène est si élevée qu'il ne se prête pas à la déshydrogénation même à des températures de 550°.

C'est un fait au plus haut point énigmatique que la facilité avec laquelle les hydrocarbures et leurs dérivés, dont le noyau hexagonal est la base, sont seuls à perdre jusqu'au bout leurs atomes d'hydrogène.

Dans la nature les phénomènes de synthèse et de dissociation s'accomplissent partout suivant les mêmes lois; aussi me semble-t-il que le noyau cyclique hexagonal, qui disperse dans l'espace ses atomes d'hydrogène presque spontanément — et thermodynamiquement il doit bien en être ainsi — doit correspondre à la structure théoriquement possible, et cyclique elle aussi, des particules qui constituent le noyau des éléments radioactifs.

Ainsi les atomes d'hydrogène sont facilement disséminés par contact hors des noyaux cycliques hexagonaux des substances carburées. C'est possible que par un mécanisme similaire les masses d'hélium s'accumulent dans l'espace cosmique par suite de la dissociation rayonnante des masses minérales actives de l'écorce terrestre.

С. С. Наметкин

ТРУДЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ НЕФТИ И НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На мою долю выпала высокая честь представить вашему вниманию краткий очерк трудов Дмитрия Ивановича Менделеева в области изучения нефти и нефтяной промышленности. Эти труды, сыгравшие в свое время громадную роль не только в поднятии научного интереса к исследованию кавказской нефти, но и в развитии нефтяной промышленности в старой России, относясь главным образом к 60, 70 и 80-м годам прошлого столетия, ныне в своей большей части, естественно, принадлежат истории и лишь некоторые из них сохранили свое значение до настоящего времени; но в целом они представляют выдающийся интерес и прежде всего для характеристики всеобъемлющей натуры их гениального автора.

Ближайшее знакомство Д. И. Менделеева с нефтяным делом началось в 1863 г., когда, по предложению нефтепромышленника В. А. Кокорева, Д. И. посетил его нефтеперегонный завод в Сураханах (близ Баку), ознакомился здесь с заводским получением из нефти осветительного масла и преподал ряд указаний к рационализации этого нового для нашей промышленности производства. С тех пор на протяжении всей своей последующей деятельности Д. И. не переставал живо интересоваться разнообразными вопросами и успехами нефтяной промышленности, много содействовал ее развитию в России и среди многообразных своих трудов находил возможность и время не раз возвращаться к общим и очередным вопросам нашего нефтяного дела в докладах и печати, на публичных лекциях и в лаборатории, у экспериментального стола.

Опытные исследования Д. И. Менделеева в области нефтяной химии относятся к началу 80-х годов. Они посвящены главным образом вопросу, который и поныне далеко не может считаться полностью разрешенным, а именно вопросу о химической природе углеводородов кавказской нефти.

Сложность вопроса о ближайшем составе нефти общеизвестна. Достаточно вспомнить, что даже в настоящее время, спустя слишком 50 лет после исследований Д. И. в этой области, более или менее изученным является лишь состав бензиновой части важнейших нефтей, т. е. тех нефтяных погонов, которые кипят до 200° и составляют обычно всего

лишь 10—15% от массы сырой нефти; что же касается более высококипящих погонов (керосиновых, масляных), то трудности, встречаемые на пути их изучения, настолько велики, что в вопросе не только ближайшего, но и группового их состава многое до сих пор еще остается невыясненным, загадочным.

В начале 80-х годов в ряде работ, появившихся почти одновременно, как известно, были заложены первые основания к познанию химического состава углеводородной части кавказской нефти. Бейльштейн и Курбатов при изучении некоторых легких ее погонов (бензиновых), а Шютценбергер и Ионин, исследуя средние фракции кавказской нефти (керосиновые и масляные), независимо друг от друга пришли к выводу, что в своей главной части эти погоны состоят из гексагидрогенизованных гомологов бензола, т. е. углеводородов, которые незадолго до того получил и систематически исследовал Вреден, показав их своеобразные свойства: при непредельном составе (C_nH_{2n}) — ясно выраженный предельный характер. Этот состав и свойства углеводородов кавказской нефти одновременно и независимо установили также Марковников и Оглоблин, которым принадлежит первое наиболее обстоятельное исследование кавказской нефти. Однако по вопросу о тождестве этих углеводородов нефти с гексагидробензолами Марковников и Оглоблин высказались в отрицательном смысле. Они предложили для нефтяных углеводородов предельного характера состава C_nH_{2n} наименование „нафтены", получившее вскоре общее признание, вопрос же о ближайшей химической природе нафтенов был оставлен ими пока открытым.

К этому начальному периоду исследования кавказской нефти относятся также работы в этой области Д. И. Менделеева. Исходя из мысли, что применение столь сильных реагентов, как серная кислота, азотная кислота и другие, к столь сложной и мало изученной смеси, какой является нефть, может вызвать изменение составляющих ее частей и таким образом привести к неправильным выводам о ее составе, Д. И. Менделеев задался целью разделить углеводороды нефти без применения этих реагентов. Методами исследования были избраны: 1) фракционировка сырой нефти с последующим определением удельных весов отдельных фракций; 2) растворение отдельных погонов в спирте, уксусной кислоте, феноле и других растворителях, которые оказались способны производить дальнейшее разделение углеводородной смеси; 3) применение различных качественных реакций, характерных для углеводородов различных классов. Уже сама методика этого исследования должна быть особо отмечена.

Фракционированная перегонка нефти проводилась Д. И. Менделеевым с большою тщательностью в специальном приборе собственной конструкции, позволившем Д. И. сделать ряд наблюдений, которые ускользали от предшествующих исследователей. Сущность этого метода заключалась в следующем: пары, выходящие из дефлегматора перегонной колбы (прибора), направлялись не в холодильник, а пропускались до дна сле-

дующей колбы, пары из которой опять отчасти дефлегмировались, отчасти сгущались в следующей колбе и т. д. Общее число таких последовательно соединенных колб достигало пяти. Собирающуюся флегму из промежуточных колб можно удалять сифонами, но можно также, когда в дефлегматоре последней колбы будет достигнута желаемая температура, устранить горелку начального сосуда, заставить таким образом содержимое всех колб опять собраться в первый сосуд и вновь начать перегонку в прежних пределах. В этом оригинальном аппарате справедливо видят прообраз перегонной батареи непрерывного действия, сыгравшей в конце 1880-х и 1890-х годов столь важную роль в поднятии производительности нефтеперегонных заводов. Нельзя не отметить также введения Д. И. Менделеевым в практику исследования нефти метода избирательных растворителей, получивших за последнее время столь широкое применение в процессе выработки и очистки смазочных масел.

Переходим к результатам, полученным Д. И. Менделеевым при исследовании состава и свойств кавказской нефти.

1. Изобразив графически результаты произведенной им фракционировки бакинской, а несколько позднее и американской нефти, Д. И. впервые обнаружил, что кривая изменения удельного веса фракций от 30 до 120° имеет ряд перегибов, показывающих, что хотя вообще с возрастанием температуры кипения фракций удельный вес их возрастает, однако для некоторых погонов наблюдается как раз обратное явление. С увеличением числа перегонок количество вещества, собирающегося в температурных пределах, отвечающих местам этих перегибов, возрастало, так что, очевидно, этим температурам должны соответствовать какие-то определенные, химически индивидуальные вещества. Значительно позднее к аналогичным результатам при перегонке бакинской нефти пришел Марковников. Как известно, эти замечательные точки кривой изменения удельного веса легких нефтяных погонов с температурой их кипения лежат при 50°, 80° и 100°, с минимумом около 60° и 92°, и позднейшие исследования подтвердили, что эти температурные точки действительно соответствуют индивидуальным нефтяным углеводородам.

2. Как показал Д. И. Менделеев, коэффициент изменения удельного веса с температурой (dD/dt) для различных фракций бакинской нефти изменяется в полном соответствии с кривою изменения удельного веса фракций в зависимости от температуры их кипения. И здесь наблюдаются указанные выше перегибы кривой, подтверждающие, очевидно, правильность только что приведенных выводов.

3. Сличив далее кривые разгонок американской и кавказской нефти, а также определив состав и плотность пара отдельных фракций, Д. И. убедился, что в бакинской нефти содержатся нормальный пентан и гексан, т. е. такие же парафиновые углеводороды, как и в американской нефти. Здесь мы встречаем таким образом первое точное указание на присутствие в бакинской нефти парафинов, полностью подтвердившееся впо-

следствии при ближайшем исследовании ее состава (Марковников, Аскан и др.).

4. Подтвердив затем присутствие в бакинской нефти углеводородов состава C_nH_{2n} („нафтены" Марковникова и Оглоблина), Д. И. высказался против тождества этих углеводородов с гексагидробензолами Вредена, и в этом отношении нельзя не отметить вполне основательной научной осторожности, с которой Д. И. отнесся к этому сложнейшему вопросу нефтяной химии. Ведь достаточно вспомнить, что для окончательного его решения потребовалось более десяти лет упорной и плодотворной работы ряда выдающихся представителей органической химии и в частности: разъяснение химической природы гексагидробензола (Кижнер), синтез простейших пяти- и шестичленных алициклических систем (Вислиценус, А. Байер), систематические синтезы в ряду нафтеновых углеводородов, начиная с синтеза октонафтена (Зелинский), и, наконец, выделение ряда простейших нафтенов из бакинской нефти и их тщательное, широко поставленное химическое исследование (Марковников).

5. В своих исследованиях кавказской нефти Д. И. не ограничился каким-либо одним ее образцом. Им были подвергнуты сравнительному исследованию шесть различных образцов апшеронской нефти месторождений Биби-Эйбат, Сураханы и Балаханы. На основе полученных результатов Д. И. пришел к выводу о тождестве химической природы этих нефтей, что было подтверждено впоследствии Марковниковым на еще более обширном материале.

6. Нельзя не отметить далее авторитетного участия Д. И. Менделеева в разъяснении интересного явления, наблюдаемого при перегонке нефти, а именно обильного выделения при этом газов. Некоторые авторы объясняли это явление особой растворимостью естественных газов в углеводородах нефти и постепенным их выделением при перегонке, Д. И. же высказал мнение, что это газовыделение вызывается разложением некоторых компонентов нефти в процессе ее перегонки, что, бесспорно, более отвечает истинному положению дела.

7. Наконец особо должна быть отмечена в высшей степени важная в практическом отношении работа Д. И. по определению коэффициентов термического расширения апшеронских нефтей при разных температурах, иначе говоря, — поправочных коэффициентов для приведения удельного веса нефти к определенной температуре. На ряду с поправками Казанкина, таблица менделеевских поправок являлась основным пособием при разного рода практических расчетах вплоть до самого последнего времени, когда было предпринято и осуществлено составление и проверка подобного рода таблиц для ряда основных советских нефтей различных месторождений.

Таковы в самых общих чертах основные работы Д. И. Менделеева в области исследования состава и свойств кавказской нефти. Более общее значение и характер имеют его труды и взгляды по вопросу о происхо-

ждении нефти, известные под именем минеральной или неорганической, точнее карбидной теории происхождения нефти. Эта теория впервые получила свое оформление в 1877 г. в труде Д. И. „Нефтяная промышленность в северо-американском штате Пенсильвании и на Кавказе“; она вошла затем в „Основы химии“, приобрела широкую известность и многократно подвергалась критическому обсуждению как с химической, так и с геологической точек зрения.

Основания карбидной теории происхождения нефти общеизвестны. Согласно этой теории, исходными веществами при образовании нефти в природе являются вода и различные углеродистые металлы (карбиды), значительные количества которых, по Менделееву, должны быть сосредоточены в глубинах земли. Это последнее допущение вытекает уже из сопоставления средней плотности земли (5) с относительно малой плотностью (2.5) большинства минеральных веществ, встречающихся на поверхности земли; отсюда же следует, что в недрах земли должны преобладать вещества более тяжелые, например, широко распространенное в природе железо и другие металлы, которые со столь же широко распространенным углеродом частично должны легко образовать в глубинах земли соответствующие карбиды. Если теперь представить себе, что к этим содержащим карбиды металлическим массам по трещинам, образующимся в процессах горообразования, проникает вода, то в результате взаимодействия ее с карбидами должна получаться газообразная смесь углеводородов, которые, перемещаясь с места своего образования, конденсируются в подходящих местах земной коры (пустоты, пористые осадочные породы и т. д.) и, постепенно изменяясь соответственно условиям своего залегания, превращаются в то состояние, в котором мы встречаем их в нефтяных залежах.

Переходя к критическому рассмотрению карбидной теории происхождения нефти, необходимо отметить прежде всего, что с химической точки зрения при помощи этой теории можно объяснить в настоящее время образование не только всех основных классов углеводородов, входящих в состав нефти, но и таких второстепенных ее компонентов, как ее кислородные соединения (нефтяные кислоты), а также сернистые и азотистые соединения. Многие авторы указывали, как на довод против карбидной теории, на оптическую деятельность нефти, ибо известно, что образование оптически-деятельных соединений в той или иной форме связано с веществами растительного или животного происхождения, общность же этого свойства нефти была утверждена рядом новейших исследований в этой области (Вальден, Чугаев, Ракузин). Однако неопровержимость указанного довода давно должна считаться сильно поколебленной, так как доказано, что оптически деятельные соединения могут образоваться из недеятельных под влиянием оптически деятельного катализатора (Бредиг, 1912 г.). Таким образом можно представить себе, что начальная смесь веществ („первичная нефть“), претерпевая в период своего длительного

хранения в недрах земли различные химические превращения, могла встретить те или иные оптически деятельные остатки каких-либо организмов, а эти остатки или сыграли по отношению к первичной нефти роль оптически деятельного катализатора, или, растворившись в первичной нефти, приняли непосредственное участие в тех либо иных ее превращениях, войдя в той или иной форме в ее состав.

Несмотря на указанные достоинства карбидной теории, против нее можно привести ряд веских возражений, которые давно уже заставили большинство ученых и практических работников отказаться от нее и отдать предпочтение теориям органического происхождения нефти из животных или растительных остатков. Особенно резкие нападки встречала и встречает карбидная теория со стороны большинства геологов, хотя некоторые представители этой науки, например Абих, в свое время заявили себя сторонниками карбидной теории. Важнейшими возражениями против нее являются: а) первичный характер большинства нефтяных месторождений, тогда как с точки зрения карбидной теории они должны иметь вторичный характер; б) недоказанность существования карбидов в недрах земли и невозможность проникновения к ним воды, если бы они там даже находились, в виду существования так называемого срединного пояса земли (оливинового или базальтового), который вследствие высокой температуры должен находиться в пластическом (вискозном) состоянии, последнее же обстоятельство исключает возможность образования в этом поясе каких-либо трещин или пор для проникновения сквозь них воды; в) указывают также на очевидное родство между нефтью и ископаемыми углями, что в свою очередь заставляет ожидать известной общности в составе материнского вещества, давшего начало нефти, с одной стороны, и ископаемым углям — с другой; для углей же органическое происхождение является несомненным.

Несмотря на всю убедительность этих и некоторых других возражений против карбидной теории, было бы в корне ошибочно совершенно отказаться от нее, сдать ее в архив и ориентироваться исключительно на ту или иную теорию органического, животного или растительного, происхождения нефти; ибо, как показывает ближайший анализ этих теорий, ни одна из них также не способна охватить всю сложность данного явления. Крайне интересным и многообещающим представляется поэтому новейшее течение научной мысли в этом вопросе столь большого теоретического и практического значения, а именно принадлежащая Стадникову попытка объединения теории Менделеева с теорией происхождения нефти из органических остатков.

По Стадникову материнским веществом нефти служат богатые жирами сапропелитовые отложения, мощные скопления которых являются результатом постепенного отмирания богатых жирами микрофлоры и микрофауны бассейнов прежних геологических эпох. К этому основному материнскому веществу нефти может примешиваться материал гумусового

характера (гуминовые кислоты и т. п.), как остатки прежних высших растений, до древесных пород включительно. Эта смесь сапропеля с гуминовыми веществами, постепенно изменяясь под влиянием протекающих в ней химических и биохимических процессов, все более и более обогащается жирными кислотами, которые частью превращаются в высокомолекулярные углеводороды и кетоны, частью медленно полимеризуются: все же это, вместе взятое, образует с течением времени однородную смолообразную массу, *первичную нефть*, которая в смеси с минеральными веществами (песок, глина) остается на дне водного бассейна, постепенно покрываясь мощными отложениями.

Дальнейшая судьба первичной нефти, по Стадникову, геологически связана с горообразующими процессами, которые поднимают ее со дна соленоводного бассейна, химически же — с процессом гидрогенизации.

Действительно, как можно представить себе образование всей массы углеводородов нефти из высокомолекулярных компонентов сапропелевых и гумусовых отложений, или продуктов метаморфозы последних, первичной нефти? С химической точки зрения здесь возможны два пути: либо термический распад, иначе говоря, сухая перегонка обычного типа, либо гидрогенизации при подходящей температуре. Однако первый из этих путей совершенно исключается в данном случае, хотя бы уже потому, что термическая обработка материала растительного происхождения дает дегтеобразный, богатый фенолами продукт, резко отличающийся по своему составу от природной нефти. Остается гидрогенизация, и современная техника показывает, что путем этого процесса действительно возможно превратить в нефтеобразную смесь углеводородов не только тяжелые нефтяные остатки и смолы, но даже каменный уголь. Представим теперь себе, что подобного рода превращение претерпевает первичная нефть; вариируя в известных пределах состав последней, можно легко объяснить путем гидрогенизации образование нефти любого из встречающихся в природе типов.

Такова новейшая теория происхождения нефти, являющаяся, по мнению некоторых авторитетов (Губкин), наиболее обоснованной между всеми теориями и гипотезами этого рода, хотя и далеко не свободной от ряда принципиальных недочетов с геологической точки зрения. Нам нет надобности входить в рассмотрение этих недочетов, тем более, что их не отрицает и сам автор, по мнению которого эти новые воззрения отнюдь еще не дают ответа на все вопросы, связанные с проблемой происхождения нефти. Для нас эти воззрения интересны с другой стороны: мы видим, что в них возрождается, хотя и в видоизмененном виде, старая менделеевская теория происхождения нефти, ибо в основе обеих теорий лежит одно и то же допущение массового газообразования в недрах земли и участия этих газов в процессе образования нефти. И это возрождение минеральной теории происхождения нефти спустя 57 лет после ее появления лучше всяких других аргументов показывает, сколь глубокий след

оставили работы Д. И. Менделеева в вопросе об образовании нефти в природе.

Несмотря на свои знаменитые труды и научные заслуги, сделавшие имя Менделеева известным далеко за пределами его родины, Д. И., как известно, никогда не замыкался в рамки так называемой „чистой науки". Одной из конечных целей науки Менделеев считал *пользу*, преследуя которую он постоянно стремился приблизить науку к промышленности. Особенно близко к сердцу принимал он интересы нашей нефтяной промышленности; широко и правильно расценивая народнохозяйственное значение нефти, Менделеев много содействовал развитию нашего нефтяного дела и всегда радовался его успехам.

Бакинская нефтяная промышленность имеет длинную историю. Ее развитие после первого присоединения Баку к России в 1723 г. планировал еще Петр Великий, но так как Бакинская область вскоре опять отошла к Персии, этим планам не суждено было осуществиться. Добыча нефти производилась однако и при персидском владычестве, составляя монополию шахов и принося им значительный доход. При окончательном присоединении Баку к России (1813 г.), когда добыча нефти производилась колодцами и составляла здесь всего лишь несколько сот тонн в год, право владения всеми нефтяными колодцами бакинского района перешло в казну, которая стала отдавать их частным лицам на откуп. Однако и у новых владельцев бакинских нефтяных богатств дела шли не важно, так что, например, в 1825 г. в Баку было добыто всего 3500 т нефти. Даже введение в нефтепромысловое дело методов артезианского бурения, с блестящим успехом осуществленное впервые в 1859 г. в Пенсильвании (Титусвиль, Ойль-Крик), прошло для нашей нефтяной промышленности практически незаметно: в то время как за три года, с 1859 по 1861 г., добыча нефти в Пенсильвании возросла больше чем в 1000 раз (с 260 т в 1859 г. до 280 000 т в 1861 г.), добыча бакинской нефти продолжала увеличиваться лишь очень медленно (в 1872 г. — около 25 500 т). В чем же крылась причина такого отставания нашей нефтяной промышленности?

Со своей исключительной способностью быстро ориентироваться в каждом новом вопросе, с которым ему приходилось сталкиваться, Д. И. Менделеев сразу же легко и правильно определяет причину этого отставания: она заключалась прежде всего в откупной системе, на которой была построена наша нефтяная промышленность, ибо какой интерес промышленнику затрачивать капитал на улучшение методов добычи нефти, на усовершенствование способов ее транспорта, хранения или переработки, если у него нет уверенности, что эксплоатируемое им месторождение и впредь сохранится за ним. И вот, вместе с другими лицами, Д. И. предпринимает активную борьбу с откупной системой в нефтяной промышленности. Он проводит ее со свойственной ему энергией и даже резкостью в своих докладах, статьях, публичных лекциях, настаивая

на отмене нефтяных откупов, как главнейшего препятствия к развитию нашей нефтяной промышленности.

В 1872 г. нефтяные откупы были отменены, и земли, содержащие нефтяные источники, были проданы правительством с аукциона. Благодетельность этой меры тотчас же сказалась, но не надолго: начавшийся, было, подъем добычи нефти и развитие нефтеперегонного дела быстро приостановились, так как взамен откупов правительство установило специальный налог (акциз) на керосин, оказавшийся крайне обременительным для промышленности не столько по своим размерам, сколько по порядку его взимания. И вот Д. И. вновь выступает на защиту нашей еще не вполне окрепшей нефтяной промышленности: участвует в комиссиях, специально едет в Америку для изучения американской промышленности на месте, пишет доклады и наконец выпускает свою цитированную выше книгу „Нефтяная промышленность в северо-американском штате Пенсильвании и на Кавказе". Положение осложнялось финансовыми затруднениями правительства из-за нависшей угрозы русско-турецкой войны, и тем не менее в 1876 г. вопрос об отмене акциза на керосин был решен в положительном смысле.

Тогда, несмотря на войну 1877—1878 гг. и близость фронта, начался новый подъем бакинской нефтяной промышленности. Этот подъем выразился прежде всего в настолько необычайном росте добычи нефти, что к началу нынешнего столетия наша нефтяная промышленность сумела в этом отношении не только догнать, но и перегнать нефтяную промышленность США. Одновременно шло совершенствование в области переработки нефти: окончательно утвердилось производство русского керосина, который не только совершенно вытеснил с русского рынка американский керосин, но и стал служить предметом экспорта; наладилось производство из нефтяных остатков смазочных масел, быстро завоевавших признание потребителя не только в России, но и за границей, и т. д.

Д. И. Менделеев принимает в этом бурном росте бакинской нефтяной промышленности самое живейшее участие. По его почину Русское физико-химическое общество устраивает конкурс ламп для русского керосина с повышенной температурою вспышки и следовательно безопасного в пожарном отношении; конкурс дал удовлетворительное решение поставленной задачи. Далее Д. И. ставит и обсуждает в печати ряд других очередных вопросов бакинской нефтяной промышленности, например, о Баку-батумском нефтепроводе, о том, где строить заводы для переработки бакинской нефти, и т. д. Наконец он сам начинает работать над вопросом о составе нефти, как об этом было упомянуто выше. Дополним здесь, что эту работу Д. И. проводил в лаборатории нефтеперегонного Константиновского завода на Волге, несколько выше Ярославля. Этот завод принадлежал когда-то нефтепромышленнику Рагозину, с именем которого связано введение у нас производства смазочных масел. Константиновский завод существует и в настоящее время; цела там и лаборато-

рия, в которой в начале 80-х годов прошлого столетия работал Д. И.; как реликвия, сохраняется в этой лаборатории рабочий стол нашего великого химика; жив и продолжает работать на этом заводе также один из сотрудников Д. И., тогда лабораторный мальчик Александр Флегонтович Воробьев.

Я уполномочен огласить в настоящем заседании, что в ознаменование 100-летней годовщины рождения Д. И. Менделеева в Главнефти поставлен вопрос о присвоении Константиновскому заводу, где жил и работал Д. И., имени Д. И. Менделеева. Таким образом постоянная связь с нефтяной промышленностью, которую Д. И. поддерживал при жизни, будет закреплена и после его смерти.

Лично Д. И. Менделеев никогда не был материально заинтересован в нефтяной промышленности, и тем не менее, как мы видели, он много содействовал ее развитию и преуспеянию. Свое влияние, свой авторитет он, по собственному признанию, широко использовал как для привлечения к нефтяному делу капитала, так и для облегчения условий нашей нефтяной промышленности в начальных стадиях ее существования. Само собою разумеется, что он руководствовался при этом не интересами отдельных лиц или класса, а интересами всей страны, как он понимал их на данном этапе ее истории; об этом он сам неоднократно свидетельствует в своих статьях и книгах. Нередко в полемике он противопоставлял эти интересы и тогда со всею силою своего темперамента обрушивался на своего оппонента. Таков Д. И., например, в своей полемике с одним из крупнейших бакинских нефтяников, Нобелем, по вопросу о том, где строить заводы для переработки бакинской нефти: в Баку или в центрах потребления нефтепродуктов.

Итак, горячий сторонник развития крупной нефтяной промышленности, Д. И. Менделеев по некоторым основным вопросам нашего нефтяного дела оказался в разных лагерях с крупнейшими его представителями. Как объяснить такое противоречие? Его причина, смею думать, заключается в том, что в своих планах Д. И. мыслил такие темпы развития русской капиталистической нефтяной промышленности, которые оказались ей уже не под силу.

Действительно, статистика показывает, что в начале XX столетия наша нефтяная промышленность уже достигла своего зенита (11.6 млн. т в 1901 г.). Ее дальнейшее развитие, требовавшее, как показывает пример США, громадных вложений не только на оборудование, но и на научно-исследовательскую работу, не только приостановилось, но по добыче нефти стало даже из года в год деградировать. Должна была произойти коренная перестройка всей нашей экономической системы, потребовалась национализация нефтяной промышленности, чтобы оживить это остановившееся было дело столь высокой государственной важности. И надо побывать в Баку и Грозном, в Батуме и Туапсе, на Эмбе и Урале, на Константиновке, в Горьком и Саратове, на Сахалине и в Хабаровске, чтобы оценить

ту поистине гигантскую работу, которая выполнена в области нефтяной промышленности, и те успехи, которые ею достигнуты со времени ее национализации.

В этом грандиозном строительстве Д. И. Менделеев, если бы он оказался среди нас, увидал бы не мало вопросов, за осуществление которых он горячо боролся при своей жизни. Он увидал бы мощное развитие добычи нефти на основе новейших научных методов разведки и новейших методов глубокого бурения; усиленное развитие нефтепроводной сети, на необходимость чего он указывал еще в 60-х годах прошлого столетия; постройку заводов внутренней зоны, за которую он так горячо боролся в своей полемике с Нобелем; громадный прогресс и усовершенствование методов переработки нефти и над всем этим напряженную, невиданную в старой России научно-исследовательскую работу в области нефтяного дела, которую Д. И. всегда считал первым условием успешного его развития.

Так гениальный провидец в области периодической системы химических элементов предуказал также и те пути, по которым должна была пойти и действительно пошла советская нефтяная промышленность.

S. S. Nametkin

DIE WERKE D. I. MENDELEEVS AUF DEM GEBIETE DER ERDÖLFORSCHUNG UND DER ERDÖLINDUSTRIE

Ich bin mit der ehrenvollen Aufgabe betraut worden, Ihre Aufmerksamkeit durch eine kurze Übersicht über die Werke Dmitrij Ivanovič Mendeleevs auf dem Gebiete der Erdölforschung und der Erdölindustrie in Anspruch zu nehmen. Diese Werke, die seinerzeit nicht nur in der Förderung des wissenschaftlichen Interesses für die Erforschung des kaukasischen Erdöls eine ungeheure Rolle spielten, sondern auch für die Entwicklung der Erdölindustrie im alten Russland von grosser Bedeutung waren, fallen hauptsächlich in die 60-er, 70-er und 80-er Jahre des vorigen Jahrhunderts und gehören jetzt natürlich zum grössten Teil der Geschichte an. Obwohl nur einige von ihnen ihre Bedeutung bis zum heutigen Tage beibehalten haben, bieten sie ein hervorragendes Interesse, vor allem für die Charakteristik der allumfassenden Natur ihres genialen Autors.

Die nähere Bekanntschaft D. I. Mendeleevs mit der Erdölverarbeitung begann im Jahre 1863, als er, einer Aufforderung des Naphthaindustriellen W. A. Kokorev Folge leistend, die Naphthawerke desselben in Surachany (bei Baku) besuchte, sich hier mit der betriebsmässigen Gewinnung von Leuchtöl aus Naphtha vertraut machte und bei dieser Gelegenheit eine Reihe von Anleitungen gab, die zur Rationalisierung dieses damals für unsere Industrie neuen Produktionszweiges führten. Während seiner weiteren Tätigkeit hat D. I. Mendeleev nicht aufgehört, sich für die verschiedensten Fragen und Errungenschaften auf dem Gebiete der Erdölindustrie lebhaft zu interessieren, sondern hat auch viel zur Entwicklung derselben in Russland beigetragen. Trotz der mannigfaltigen Arbeiten fand er doch Zeit und Möglichkeit, sowohl in Berichten und öffentlichen Vorträgen, als auch im Laboratorium, am Experimentiertisch, und in den einschlägigen Zeitschriften auf die allgemeinen und laufenden Fragen unserer Naphthaindustrie des öfteren zurückzukommen.

D. I. Mendeleevs experimentelle Untersuchungen auf dem Gebiete der Erdölchemie fallen in den Anfang der 80-er Jahre. Sie sind hauptsächlich der chemischen Natur der im kaukasischen Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe gewidmet, — einer Frage, die auch heute noch nicht als endgültig gelöst betrachtet werden kann.

Wie kompliziert sich die Frage über die nähere Zusammensetzung des Erdöls gestaltet, ist allgemein bekannt. Es sei nur daran erinnert, dass sogar heute, wo schon einige 50 Jahre seit den Untersuchungen D. I. Mendeleevs auf diesem Gebiete verflossen sind, als mehr oder weniger erforscht nur die Zusammensetzung des Benzinanteils der wichtigsten Erdöle gelten kann, d. h. derjenigen Erdölfraktionen, welche bis 200° sieden und gewöhnlich nur 10—15% des gesamten Rohöls ausmachen. Was jedoch die höhersiedenden Fraktionen anbelangt, so sind die Schwierigkeiten, auf die wir bei ihrer Erforschung stossen, derart gross, dass nicht nur ihre nähere Zusammensetzung, sondern auch die der entsprechenden Gruppen bis auf den heutigen Tag noch in vielem unaufgeklärt geblieben sind.

Anfang der 80-er Jahre wurden bekanntlich in einer Reihe von fast gleichzeitig veröffentlichten Abhandlungen die ersten Grundlagen zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der im kaukasischen Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe gelegt. Beilstein und Kurbatov, die einige leichte Fraktionen (Benzinfraktionen) des kaukasischen Erdöls untersuchten, sowie auch Schützenberger und Ionin, die die mittleren Fraktionen desselben erforscht hatten, kamen ganz unabhängig voneinander zu dem Schluss, dass diese Fraktionen hauptsächlich aus hexahydrierten Homologen des Benzols bestehen, d. h. aus Kohlenwasserstoffen, die kurz vorher von Wreden dargestellt und systematisch untersucht worden waren; letzterer hat hierbei auch auf ihre eigentümlichen Eigenschaften hingewiesen, darin bestehend, dass sie bei ungesättigter Zusammensetzung (C_nH_{2n}) einen deutlich ausgeprägten gesättigten Charakter tragen. Diese Beschaffenheit und Zusammensetzung der im kaukasischen Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe wurden gleichzeitig und unabhängig voneinander auch von Markovnikov und Ogloblin festgestellt, denen die erste ausführliche Untersuchung des kaukasischen Erdöls gehört. Über die Identität dieser Kohlenwasserstoffe des Erdöls mit den Hexahydrobenzolen haben sich jedoch Markovnikov und Ogloblin negativ geäussert und für die im Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters C_nH_{2n} die Bezeichnung „Naphtene" vorgeschlagen, die bald allgemeine Anerkennung fand. Dagegen wurde die Frage über die nähere chemische Beschaffenheit des Erdöls von ihnen einstweilen offen gelassen.

Auf jene Anfangsperiode der Untersuchung des kaukasischen Erdöls beziehen sich nun die Arbeiten D. I. Mendeleevs auf diesem Gebiete. Von dem Gedanken ausgehend, dass die Anwendung derartig starker Reagenzien wie Schwefelsäure, Salpetersäure u. a. bei einem so komplizierten und wenig erforschten Gemenge, wie es das Erdöl darstellt, eine Veränderung seiner Bestandteile hervorrufen und auf diese Weise zu falschen Schlüssen über seine Zusammensetzung führen könnte, stellte es sich D. I. Mendeleev zur Aufgabe, die im Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe ohne Anwendung dieser Reagenzien zu trennen. Er wählte hierfür folgende Untersuchungsmethoden: 1) Fraktionierung des Rohöls, verbunden mit einer Bestimmung der spezifischen Gewichte der einzelnen Fraktionen; 2) Auflösung der einzelnen

Fraktionen in Alkohol, Essigsäure, Phenol und anderen Lösungsmitteln, welche sich als fähig erwiesen, eine weitere Scheidung des Kohlenwasserstoffgemenges hervorzurufen; 3) Anwendung verschiedener qualitativer Reaktionen, die für Kohlenwasserstoffe verschiedener Klassen charakteristisch sind. Schon allein dieses Forschungsverfahren müsste ganz besonders hervorgehoben werden.

Die fraktionierte Destillation des Erdöls wurde von D. I. Mendeleev mit grosser Sorgfalt in einem speziellen Apparate eigener Konstruktion ausgeführt, der es Mendeleev ermöglichte, eine Reihe von Beobachtungen aufzustellen, welche den früheren Forschern entgangen waren. Das Wesentliche dieser Methode besteht in Folgendem: die Dämpfe, welche dem Dephlegmator des Destillierkolbens entweichen, wurden nicht in den Kühler, sondern bis zum Boden des nächsten Kolbens geleitet; aus diesem wurden die Dämpfe wiederum teils dephlegmiert, teils im darauffolgenden Kolben kondensiert, u. s. w. Die Anzahl solcher in einer Folge miteinander verbundener Kolben betrug fünf. Das Phlegma, das sich angesammelt hat, lässt sich aus den Zwischenkolben durch Heber entfernen; man kann aber auch, wenn im Dephlegmator des letzten Kolbens die gewünschte Temperatur erreicht ist, den Brenner des ersten Gefässes entfernen und auf diese Weise veranlassen, dass der Inhalt aller Kolben sich wieder im ersten Gefäss ansammelt, worauf man die Destillation im früheren Umfange von neuem beginnt. In diesem eigenartigen Apparate sieht man mit Recht das Urbild der kontinuierlich wirkenden Destillierkesselbatterie, die Ende der 1880-er und 1890-er Jahre eine so wichtige Rolle bei der Hebung der Leistungsfähigkeit der Erdölraffinerien gespielt hat. Auch die von D. I. Mendeleev in die Erdöl-Untersuchungspraxis eingeführte Methode der selektiven Lösungsmittel, die neuerdings eine so ausgedehnte Verwendung bei der Erzeugung und Reinigung von Schmierölen gefunden hat, darf nicht unerwähnt bleiben.

Gehen wir nun zu den Ergebnissen über, die D. I. Mendeleev bei der Untersuchung der Beschaffenheit und der Zusammensetzung des kaukasischen Erdöls erzielt hat.

1. Als D. I. Mendeleev die Ergebnisse der von ihm ausgeführten Fraktionierung des Bakuer- und etwas später auch des amerikanischen Erdöls graphisch darstellte, fand er als erster, dass die Kurve, welche die Veränderung des spezifischen Gewichtes der Fraktionen von 30 bis 120° angibt, eine Reihe von Knicken enthält, die darauf hinweisen, dass, obwohl das spezifische Gewicht der Fraktionen mit der Siedetemperatur derselben im allgemeinen zunimmt, für einige Fraktionen doch das Umgekehrte der Fall ist. Bei zunehmender Anzahl der Destillationen vergrössert sich die Menge des Stoffes, der sich bei den diesen Knickstellen entsprechenden Temperaturintervallen ansammelte, so dass diesen Temperaturen gewisse chemisch individuelle Stoffe entsprechen müssen. Bedeutend später kam Markovnikov bei der Destillation des Bakuöls zu analogen Resultaten. Diese charakteristischen Punkte der Kurve, welche die Veränderung des spezifischen Gewichtes

der leichten Erdölfraktionen in Abhängigkeit von den Siedetemperaturen derselben angeben, liegen bekanntlich bei 50, 80 und 100° — mit einem Minimum bei etwa 60 und 92°, — und die späteren Untersuchungen bestätigten, dass diese Temperaturpunkte tatsächlich individuellen Erdölkohlenwasserstoffen entsprechen.

2. Wie D. I. Mendeleev gezeigt hat, verändert sich der Koeffizient des Bruches dD/dt, durch welchen die Veränderung des spezifischen Gewichtes mit der Temperatur bei verschiedenen Fraktionen des Bakuöls angegeben wird, in voller Übereinstimmung mit der Kurve für die spezifischen Gewichte der Fraktionen. Auch hier treten die obenerwähnten Knicke der Kurve auf, die die Richtigkeit der soeben angeführten Schlussfolgerungen offenbar bestätigen.

3. Als D. I. Mendeleev ferner die Kurven des amerikanischen Erdöls mit denen des kaukasischen verglich, sowie auch die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen und die Dampfdichte derselben bestimmte, kam er zu der Überzeugung, dass im Bakuöl n-Pentan und n-Hexan enthalten sind, d. h. die gleichen Paraffinkohlenwasserstoffe wie im amerikanischen Erdöl. Somit sehen wir hier die erste genaue Angabe über die Anwesenheit von Paraffinen im Bakuöl, was sich später bei näherer Untersuchung seiner Zusammensetzung (Markovnikov, Aschan u. a.) völlig bestätigte.

4. Nachdem hierauf das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} im Bakuöl („Naphthene" nach der Bezeichnung von Markovnikov und Oglobin) von D. I. Mendeleev bestätigt worden war, sprach er sich gegen die Identität dieser Kohlenwasserstoffe mit den Hexahydrobenzolen Wredens aus, und beachtenswert ist hier die überaus berechtigte wissenschaftliche Vorsicht, mit welcher sich D. I. Mendeleev zu dieser höchst komplizierten Frage der Erdölchemie verhielt. Man vergesse nicht, dass es zur völligen Klärung derselben mehr als 10 Jahre hartnäckiger und fruchtbringender Arbeit seitens einer Reihe von hervorragenden Vertretern der organischen Chemie bedurfte; insbesonders gilt dies für die Aufklärung der chemischen Natur des Hexahydrobenzols (Kižner), für die Synthese der einfachsten fünf- und sechsgliedrigen alizyklischen Systeme (Wislizenus, A. v. Bayer), für die systematischen Synthesen der in der Naphthakohlenwasserstoff-Reihe enthaltenen einzelnen Glieder, beginnend mit der Oktonaphtensynthese (Zelinskij), und endlich für die Isolierung der einfachsten Naphtene aus dem Bakuöl und deren sorgfältige, breit angelegte chemische Untersuchung (Markovnikov).

5. In seinen Untersuchungen des kaukasischen Erdöls begnügte sich D. I. Mendeleev nicht mit einer einzigen Probe desselben. Vielmehr benutzte er sechs verschiedene Proben des Apscheronschen Erdöls aus den Fundorten von Bibi-Eybat, Surachany und Balachany für vergleichende Untersuchungen. An Hand der erhaltenen Resultate kam D. I. Mendeleev zu der Überzeugung, dass diese Erdöle ihrer chemischen Natur nach identisch sind, was auch später durch Markovnikov an einem noch umfangreicheren Material bestätigt wurde.

6. Nicht übergangen werden darf ferner die massgebende Teilnahme D. I. Mendeleevs an der Aufklärung einer Erscheinung, die bei der Destillation des Erdöls beobachtet wird und die in einer reichlichen Gasentwicklung besteht. Einige Autoren haben diese Erscheinung auf eine besondere Löslichkeit der Naturgase in den Kohlenwasserstoffen des Erdöls und auf ihre allmähliche Ausscheidung bei der Destillation zurückgeführt. D. I. Mendeleev dagegen sprach sich dahin aus, dass diese Gasentwicklung durch Zersetzung einiger Komponenten des Erdöls während der Destillation desselben veranlasst wird, was der wahren Sachlage ohne Zweifel mehr entspricht.

7. Besonders hervorgehoben werden muss endlich die praktisch äusserst wichtige Arbeit D. I. Mendeleevs über die Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Apscheronschen Erdöle bei verschiedenen Temperaturen, mit andern Worten — die Bestimmung der zur Reduktion des spezifischen Gewichtes des Erdöls auf bestimmte Temperaturen erforderlichen Umrechnungskoeffizienten. Neben den Korrekturwerten von Kazankin wurde die Mendeleevsche Korrekturtabelle als wichtigste Anleitung bei den verschiedenartigsten praktischen Berechnungen verwendet, selbst bis zur allerletzten Zeit, als man für eine Reihe der hauptsächlichsten Sowjeterdöle verschiedener Fundorte an eine Zusammenstellung und Nachprüfung derartiger Tabellen herantrat.

Das sind in kurzen Zügen die hauptsächlichsten Arbeiten D. I. Mendeleevs, die sich auf die Untersuchung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des kaukasischen Erdöls beziehen. Von allgemeinerer Bedeutung sind seine Werke und Anschauungen über die Entstehung des Erdöls, die unter dem Namen der mineralischen oder anorganischen (genauer Karbid-) Entstehungstheorie des Erdöls bekannt sind. Diese Theorie kam zuerst im Jahre 1877 im Werke Mendeleevs „Die Erdölindustrie im Nordamerikanischen Staate Pennsylvanien und im Kaukasus" völlig zum Ausdruck; sie wurde darauf in den „Grundlagen der Chemie" aufgenommen, gewann eine grosse Popularität und wurde vielfach sowohl vom chemischen als auch vom geologischen Standpunkte kritisch erörtert.

Die Grundlagen der Karbidtheorie sind allgemein bekannt. Die Ausgangsstoffe bei der Entstehung von Erdöl in der Natur sind, nach dieser Theorie, Wasser und verschiedene Karbide, von denen, nach Mendeleev, bedeutende Mengen im Erdinnern vorhanden sein müssen. Letztere Annahme geht schon aus dem Vergleich der durchschnittlichen Dichte der Erde (5) mit der verhältnismässig geringen Dichte (2.5) der meisten Mineralstoffe, die an der Erdoberfläche vorkommen, hervor; hieraus folgt ausserdem, dass im Erdinnern schwerere Stoffe vorherrschen müssen, z. B. das in der Natur stark verbreitete Eisen und andere Metalle, welche teilweise mit dem ebenso stark in den Tiefen der Erde verbreiteten Kohlenstoff leicht entsprechende Karbide bilden müssen. Vergegenwärtigt man sich nun, dass durch Spalten, die bei der Bildung von Bergen entstehen, Wasser in diese karbidhaltigen Metallmassen eindringt, so muss infolge der Wechselwirkung desselben mit den Kar-

biden ein gasförmiges Gemisch von Kohlenwasserstoffen entstehen, welche, von ihrem Entstehungsorte fortgetragen, sich an geeigneten Stellen der Erdrinde (Hohlräume, poröse Sedimentgesteine u. s. w.) kondensieren, sich entsprechend ihren Lagerungsbedingungen allmählich verändern und hierbei in den Zustand übergehen, in welchem wir sie in den Erdölfundorten vorfinden.

Gehen wir nun zu der kritischen Betrachtung der Karbidtheorie über, so muss vor allem bemerkt werden, dass man gegenwärtig an Hand dieser Theorie nicht nur die Bildung aller Hauptklassen der im Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe chemisch erklären kann, sondern auch die Bildung solcher belangloserer Komponenten wie die Sauerstoffverbindungen (Naphtensäuren) und die Schwefel- bzw. Stickstoffverbindungen desselben. Viele Autoren haben, als Einwand gegen die Karbidtheorie, auf die optische Aktivität des Erdöls hingewiesen, denn bekanntlich steht ja die Bildung optisch aktiver Verbindungen in einer gewissen Beziehung zu Stoffen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs; andererseits haben die neuesten Untersuchungen auf diesem Gebiete (Walden, Čugaev, Rakuzin) ergeben, dass diese optische Aktivität allen Erdölen eigen ist. Jedoch muss die Unwiderlegbarkeit dieses Einwandes schon längst als stark erschüttert angesehen werden, da nachgewiesen wurde, dass optisch aktive Verbindungen auch aus inaktiven durch Vermittelung eines optisch aktiven Katalysators entstehen können (Bredig 1912). Es ist also denkbar, dass das ursprüngliche Stoffgemenge („Uröl"), welches während seiner langen Lagerung im Erdinnern verschiedene chemische Umwandlungen erfahren hatte, auf optisch aktive Überreste irgendwelcher Organismen stossen konnte, wobei diese Überreste entweder inbezug auf das Uröl die Rolle eines optisch aktiven Katalysators spielten, oder aber sich im Uröl auflösten und unmittelbaren Anteil an etwaigen Veränderungen desselben nahmen, indem sie in der einen oder andern Form als Bestandteile desselben aufgenommen wurden.

Trotz der erwähnten Vorzüge der Karbidtheorie lässt sich eine ganze Reihe schwerwiegender Einwände gegen dieselbe anführen, die die meisten Gelehrten und Praktiker schon seit langem veranlassten, sie zu verwerfen und den Theorien des organischen Ursprungs des Erdöls aus tierischen und pflanzlichen Überresten den Vorzug zu geben. Besonders heftig wurde und wird auch noch jetzt die Karbidtheorie von den meisten Geologen angegriffen, obwohl einige Vertreter dieser Wissenschaft, z. B. Abich, sich seinerzeit als Anhänger der Karbidtheorie erklärten. Die wichtigsten Einwände gegen dieselbe sind: a) der primäre Charakter der meisten Erdölfundorte, während sie nach der Karbidtheorie sekundären Charakters sein müssten; b) lässt sich das Vorhandensein von Karbiden im Erdinnern durchaus nicht nachweisen; aber selbst dann, wenn sich dort welche vorfinden sollten, wäre ein Durchdringen von Wasser zu denselben unmöglich, und zwar infolge des Bestehens der sogenannten mittleren Erdzone (Olivin- oder Basaltzone), welche sich bei der dort herrschenden hohen Temperatur in einem plastischen

(viskosen) Zustande befinden muss. Letztere Tatsache jedoch schliesst in dieser Zone die Bildung irgendwelcher Spalten oder Poren für das Eindringen von Wasser aus; c) wird auch auf eine offenbare Verwandtschaft zwischen Erdöl und fossilen Kohlen hingewiesen, was ihrerseits eine gewisse Gemeinsamkeit in der Zusammensetzung der das Erdöl erzeugenden Muttersubstanz und der fossilen Kohle voraussetzen lässt; für Kohle jedoch ist der organische Ursprung ohne Zweifel.

Ungeachtet aller Überzeugungskraft, die diesen sowie auch einigen anderen Einwänden gegen die Karbidtheorie eigen ist, wäre es von Grund aus falsch, sie gänzlich zu verwerfen oder gar dem Archiv zu übergeben und sich ausschliesslich nach der oder jenen Theorie des organischen — tierischen oder pflanzlichen — Ursprungs des Erdöls zu orientieren. Denn, wie die nähere Analyse dieser Theorien zeigt, ist keine von ihnen imstande, die besprochene Erscheinung in ihrer ganzen Kompliziertheit zu erfassen. Von grösstem Interesse und vielverheissend ist daher die neueste Strömung des wissenschaftlichen Gedankens in dieser theoretisch und praktisch so wichtigen Frage, und zwar der Versuch von Stadnikov die Mendeleevsche Theorie mit der der Entstehung des Erdöls aus organischen Überresten zu vereinigen.

Als Muttersubstanz des Erdöls dienen, nach Stadnikov, die fettreichen Sapropelablagerungen, deren mächtige Ansammlungen durch allmähliches Absterben der an Fett reichen niederen tierischen und pflanzlichen Wasserorganismen früherer geologischer Zeitalter entstanden sind. Zu dieser Muttersubstanz kann sich humusartiges Material (Humussäuren u. dgl.), wie Überreste früherer höherer Pflanzen, einschliesslich Baumarten, gesellen. Dieses Gemisch von Sapropelen und Humusstoffen bereichert sich unter dem Einfluss der darin verlaufenden chemischen und biochemischen Prozesse immer mehr an Fettsäuren, welche sich teils in hochmolekulare Kohlenwasserstoffe und in Ketone umwandeln, teils aber allmählich polymerisieren. Dieses alles bildet im Laufe der Zeit eine homogene, teerartige Masse (Uröl), welche im Gemisch mit Mineralstoffen (Sand, Ton) auf dem Boden des Wasserbeckens zurückbleibt und sich allmählich mit gewaltigen Ablagerungen bedeckt.

Das weitere Schicksal des Uröls ist, nach Stadnikov, geologisch mit bergbildenden (tektonischen) Prozessen, welche dasselbe vom Boden des Salzwasserbeckens emporheben, chemisch dagegen mit Hydrierungsvorgängen verbunden.

Und in der Tat, wie kann man sich die Bildung der ganzen Masse von Kohlenwasserstoffen des Erdöls aus hochmolekularen Komponenten der Sapropel- und humusartigen Ablagerungen, oder der Metamorphosenprodukte der letzteren, des Uröls, vorstellen?

Vom chemischen Standpunkte sind hier zwei Wege möglich: entweder thermischer Zerfall, mit andern Worten trockene Destillation gewöhnlicher Art, oder Hydrierung bei entsprechender Temperatur. Nun ist aber der erste dieser Wege hier schon aus dem Grunde völlig ausgeschlossen, weil die thermische Bearbeitung eines Materials pflanzlichen Ursprungs ein teerartiges,

phenolreiches Produkt liefert, welches sich in seiner Zusammensetzung vom natürlichen Erdöl stark unterscheidet. Es bleibt also die Hydrierung übrig, und die moderne Technik zeigt, dass man mit Hilfe dieses Prozesses in der Tat nicht nur die schweren Erdölreste und Harze, sondern auch Steinkohle in ein erdölartiges Gemisch von Kohlenwasserstoffen umwandeln kann. Vergegenwärtigen wir uns nun, dass das Uröl eine derartige Umwandlung erleidet; variiert man in gewissen Grenzen die Zusammensetzung des letzteren, so kann man sich die Bildung eines in der Natur vorkommenden beliebigen Erdöls durch Hydrierung erklären.

Diese neueste Entstehungstheorie des Erdöls ist, nach Meinung einiger Autoritäten (Gubkin), die am meisten begründete unter allen Theorien und Hypothesen dieser Art, obwohl ihr eine Reihe prinzipieller Mängel anhaftet. Wir wollen davon absehen, auf diese Mängel näher einzugehen, umsomehr als auch der Autor selbst dieselben nicht abstreitet, sondern im Gegenteil zugibt, dass diese neuen Anschauungen keineswegs alle Fragen, die mit dem Entstehungsproblem des Erdöls verknüpft sind, beantworten. Für uns bieten diese Anschauungen in anderer Hinsicht Interesse: wir sehen in ihnen, wenn auch in modifizierter Form, die Wiederkehr der alten Mendeleevschen Theorie über die Entstehung des Erdöls; denn beiden Theorien liegt die gleiche Annahme einer mächtigen Gasbildung im Erdinnern und der Teilnahme dieser Gase an der Erdölentstehung zugrunde. Und diese Wiederkehr der anorganischen Entstehungstheorie des Erdöls 57 Jahre nach ihrem Auftreten, beweist besser als jegliche andere Tatsache, was für tiefe Spuren die Arbeiten Mendeleevs auf dem Gebiete der Entstehung des Erdöls in der Natur hinterlassen haben.

Trotz seiner berühmten Werke und seiner wissenschaftlichen Verdienste, die den Namen Mendeleevs weit über die Grenzen seines Heimatlandes berühmt gemacht, hat sich, wie bekannt, D. I. Mendeleev niemals in den Rahmen der sogenannten „reinen Wissenschaft" eingeschlossen. Als eines der Hauptziele der Wissenschaft hielt Mendeleev den Nutzen, und indem er dieses Ziel verfolgte, war er stets bestrebt, die Wissenschaft der Industrie näher zu bringen. Besonders nahe zu Herzen nahm er die Interessen unserer Erdölindustrie; indem er weit und richtig die volkswirtschaftliche Bedeutung des Erdöls einschätzte, hat Mendeleev viel zur Entwicklung unserer Erdölindustrie beigetragen und sich stets über ihre Erfolge gefreut.

Die Bakuer Erdölindustrie hat eine lange Geschichte. Schon im Jahre 1723 — nach der Angliederung Bakus an Russland — hat Peter der Grosse die Entwicklung derselben geplant; da aber das Bakuer Gebiet bald darauf wieder an Persien abging, konnten diese Pläne nicht verwirklicht werden. Die Erdölförderung fand allerdings auch unter der persischen Herrschaft statt; sie war Monopol der Schahs und brachte ihnen bedeutende Erträge ein. Bei der endgültigen Angliederung von Baku an Russland, im Jahre 1813, als das Erdöl durch Brunnen gefördert wurde, und die Ausbeute sich nur auf einige 100 t im Jahre belief, ging das Besitzrecht aller Erdölbrunnen des

Bakuer Gebietes zur Staatskasse über, welche dieselben an Privatleute verpachtete. Jedoch ging die Sache auch bei den neuen Besitzern der Bakuer Erdölreichtümer nicht besonders, sodass z. B. im Jahre 1825 in Baku im ganzen nur 3500 t Erdöl gefördert wurden. Selbst die Einführung von Tiefbohrungen, welche zuerst mit glänzendem Erfolge im Jahre 1859 in Pennsylvanien (Titusville, Oil Creek), ins Leben traten, verlief für unsere Erdölindustrie praktisch unbemerkt: während in Pennsylvanien in einem Zeitraume von 3 Jahren, 1859—1861, die Erdölförderung um mehr als das 1000-fache stieg (von 260 t im Jahre 1859 auf 280 000 t im Jahre 1861), nahm die Förderung des Bakuöls nur sehr langsam zu (im Jahre 1872 ungefähr 25 500 t). Worin lag nun der Grund eines solchen Zurückbleibens unserer Erdölindustrie?

Dank seiner hervorragenden Fähigkeit, sich in einer jeden neuen Frage, der er begegnete, schnell zu orientieren, hat D. I. Mendeleev sofort den Grund dieses Zurückbleibens richtig erfasst: dieser lag in erster Linie an dem Pachtsystem, auf welchem unsere Erdölindustrie aufgebaut war. Denn was konnte dem Industriellen daran gelegen sein, Kapital in die Verbesserung der Förderungsmethoden, in die Vervollkommnung der Transportmittel, der Lagerung oder Verarbeitung zu stecken, wenn er nicht die Gewissheit hatte, dass die von ihm ausgebeutete Fundstätte nicht auch ferner in seinem Besitz verbleibt. Zu dieser Überzeugung gelangt, unternimmt nun Mendeleev, zusammen mit anderen Personen, einen aktiven Kampf gegen das Pachtsystem in der Erdölindustrie. Er führt denselben mit der ihm eigenen Energie, ja Schärfe, in seinen Berichten, Abhandlungen, öffentlichen Vorlesungen durch und besteht auf Abänderung der Erdölverpachtungen — des Haupthindernisses an der Entwicklung unserer Erdölindustrie.

Im Jahre 1872 wurden die Erdölverpachtungen abgeschafft, wobei die Ländereien, auf denen sich die Erdölquellen befanden, von der Regierung öffentlich versteigert wurden. Die wohltuenden Folgen dieser Massnahme zeigten sich sofort, aber nicht auf lange: die anfangs im Aufstieg begriffene Erdölförderung, sowie auch die Entwicklung der Erdölverarbeitung blieb bald wieder stehen, da die Regierung statt der Pacht eine besondere Steuer (Akzise) auf Petroleum einführte, die sich als äusserst drückend für die Industrie erwies, weniger ihrer Höhe wegen als der Art, wie dieselbe erhoben wurde. Und nun tritt D. I. Mendeleev von neuem zum Schutze unserer noch nicht völlig erstarkten Erdölindustrie auf: er nimmt teil an Kommissionen, fährt nach Amerika, um die amerikanische Industrie an Ort und Stelle kennen zu lernen, schreibt Berichte und veröffentlicht schliesslich das oben erwähnte Buch: „Die Erdölindustrie im nordamerikanischen Staate Pennsylvanien und im Kaukasus". Die Lage verschlechterte sich noch mehr durch die finanziellen Schwierigkeiten, in welche die Regierung durch den drohenden russisch-türkischen Krieg gekommen war; trotzdem wurde aber im Jahre 1876 die Frage über die Abschaffung der Petroleumsteuer in positivem Sinne entschieden.

Dieses hatte, ungeachtet des Krieges 1877—1878 und der Nähe der Front, einen neuen Aufstieg der Bakuer Erdölindustrie zur Folge. Dieser Aufstieg äusserte sich vor allem in einer derartig ungewöhnlichen Zunahme der Erdölförderung, dass zu Anfang dieses Jahrhunderts unsere Erdölindustrie diejenige Nordamerikas nicht nur ein-, sondern sogar überholt hat. Gleichzeitig ging auch eine Vervollkommnung auf dem Gebiete der Erdölverarbeitung vor sich: endgültig behauptet sich die Erzeugung des russischen Petroleums, welches nicht nur das amerikanische vollständig vom russischen Markte verdrängte, sondern auch ein Exportartikel wurde; aus den Erdölrückständen wurde die Herstellung von Schmierölen in Gang gebracht, welche bald die volle Anerkennung seitens der Abnehmer nicht nur in Russland, sondern auch im Auslande, erwarben, usw.

D. I. Mendeleev nimmt an diesem stürmischen Aufschwung der Bakuer Erdölindustrie den lebhaftesten Anteil. Auf seine Anregung hin veranstaltet die Russische Physikalisch-chemische Gesellschaft einen Wettbewerb für Lampen mit russischem Petroleum, wobei als Bedingung erhöhte Entzündungstemperatur und damit auch Feuersicherheit verlangt wurden. Der Wettbewerb ergab eine befriedigende Lösung der gestellten Aufgabe. Ferner wirft D. I. Mendeleev eine Reihe aktueller Fragen in der Bakuer Erdölindustrie auf — z. B. betreffend die Rohrleitung (Pipe-line) Baku-Batum, über Orte, an denen Fabriken zur Verarbeitung des Bakuöls zu errichten wären, usw. — und bespricht dieselben auch in der Presse. Endlich beginnt er selbst — wie schon oben erwähnt — an der Frage über die Zusammensetzung des Erdöls zu arbeiten. Es sei hier erwähnt, dass D. I. Mendeleev diese Arbeit im Laboratorium der Konstantinowschen Erdölraffinerie an der Wolga, etwas oberhalb von Jaroslawl, durchführte. Diese Fabrik gehörte einstmals dem Industriellen Ragosin, mit dessen Namen die Erzeugung von Schmierölen bei uns verknüpft ist. Die Konstantinowsche Fabrik besteht noch heute. Auch das Laboratorium, in welchem Mendeleev Anfang der 80-er Jahre des vorigen Jahrhunderts arbeitete, ist erhalten; als Reliquie wird in diesem Laboratorium der Arbeitstisch unseres grossen Chemikers aufbewahrt; es lebt und arbeitet noch heute in dieser Fabrik ein Mitarbeiter Mendeleevs, der damalige Laboratoriumslehrling Alexandr Flegontovič Vorobiev.

Ich bin bevollmächtigt, in der heutigen Sitzung bekanntzugeben, dass zu Ehren der 100-jährigen Wiederkehr des Geburtstages von D. I. Mendeleev im Glavnepht (Hauptverwaltung der Erdölindustrie in der UdSSR) die Frage aufgeworfen wurde, der Konstantinowschen Fabrik, wo Mendeleev lebte und arbeitete, den Namen D. I. Mendeleevs zu verleihen. Auf diese Weise wird die Verbindung mit der Erdölindustrie, welche Mendeleev bei Lebzeiten unterstützte, auch nach seinem Tode aufrecht erhalten.

D. I. Mendeleev ist materiell niemals an der Erdölindustrie interessiert gewesen; trotzdem hat er, wie wir gesehen haben, viel zu ihrer Entwicklung und ihrem Gedeihen beigetragen. Seinen Einfluss, seine Autorität hat er, nach eigenem Zugeständnisse, in umfangreichem Masse ausgenutzt, um teils

das Kapital für die Erdölindustrie heranzuziehen, teils um die Bedingungen unserer Erdölindustrie zu erleichtern, die sich damals in den Anfangsstadien ihrer Entwicklung befand. Selbstverständlich liess er sich dabei nicht von den Interessen einzelner Personen oder Klassen leiten, sondern von den Interessen des ganzen Landes, wie er sie unter den damaligen Verhältnissen aufgefasst hat. Oft bezeugt er dieses selbst in seinen Abhandlungen und Büchern. Diese Interessen hat er nicht selten einander gegenübergestellt, aber dann stürzte er sich auch mit der ganzen Wucht seines Temperamentes auf den Gegner. So zeigt sich Mendeleev z. B. auch in seiner Polemik gegen einen der grössten Bakuer Naphthaindustriellen Nobel, bei der es sich um die Frage handelte, wo Fabriken zur Verarbeitung des Bakuöls errichtet werden sollen, in Baku selbst oder in den Verbrauchszentren der Erdölprodukte.

Somit befand sich der sonst eifrige Anhänger der Entwicklung einer Erdöl-Grossindustrie D. I. Mendeleev in einigen Hauptfragen derselben in ganz anderen Lagern als die mächtigsten Vertreter dieser Industrie. Wodurch lässt sich dieser Widerspruch erklären? Der Grund liegt, wie mir scheint, darin, dass ihm in seinen Plänen derartige Entwicklungstempos der russischen kapitalistischen Industrie vorschwebten, die den Kräften dieser Industrie nicht gewachsen waren.

Und in der Tat zeigt die Statistik, dass unsere Erdölindustrie schon Anfang des 20-sten Jahrhunderts ihren Höhepunkt erreicht hatte (11.6 Millionen t im Jahre 1901). Ihre weitere Entwicklung, welche, wie das Beispiel Nordamerikas zeigt, ungeheure Mittel nicht allein für ihre Ausrüstung, sondern auch für wissenschaftliche Forschungsarbeiten erforderte, blieb nicht nur stehen, sondern die Erdölförderung ging von Jahr zu Jahr zurück. Es musste ein radikaler Umbau des ganzen ökonomischen Systems vorgenommen werden, es bedurfte einer Nationalisierung der Erdölindustrie, um diesen ins Stocken geratenen, für den Staat so wichtigen Industriezweig aufs neue zu beleben. Und man muss in Baku und Grosnyj, in Batum und Tuapse, in Emba und im Ural, in Konstantinowka, in Gorkij und Saratov, auf Sachalin und in Chabarovsk gewesen sein, um die wirklich enorme Arbeit schätzen zu können, welche während dieser Jahre auf dem Gebiete der Erdölindustrie geleistet wurde, sowie auch die hierbei erzielten Erfolge.

In diesem mächtigen Aufbau würde D. I. Mendeleev, wenn er sich noch in unserer Mitte befände, nicht wenig Fragen finden, für deren Verwirklichung er bei Lebzeiten so heiss gekämpft. Er würde über die mächtige Entwicklung der Erdölförderung, die nach den neusten Tiefbohrungsmethoden ausgeführt werden, grosse Befriedigung empfinden; er würde ein weitausgedehntes Erdöltransportsystem verwirklicht sehen, auf dessen Notwendigkeit er schon in den 60-er Jahren des vorigen Jahrhunderts hingewiesen hatte; ferner würde er die Errichtung von Fabriken der inneren Zone erblicken, um die er so heiss in der Polemik gegen Nobel gekämpft hatte; er würde einen ungeheuren Fortschritt, sowie auch eine Vervollkommnung der Verar-

beitungsmethoden des Erdöls sehen und über allem eine angestrengte im alten Russland nie dagewesene wissenschaftliche Forschungsarbeit auf dem Gebiete der Erdölindustrie, welche D. I. Mendeleev stets als eine Hauptbedingung für eine erfolgreiche Entwicklung hielt.

So hat der geniale Verkünder des periodischen Systems der chemischen Elemente auch die Wege vorausgesagt, welche unsere Sowjet-Erdölindustrie beschreiten sollte und auch wirklich beschritten hat.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ РЕЧЬ АКАДЕМИКА А. Е. ФЕРСМАНА, ПРОИЗНЕСЕННАЯ НА ЗАКРЫТИИ ЮБИЛЕЙНОГО МЕНДЕЛЕЕВСКОГО СЪЕЗДА

Работа наша закончена. Мы должны с особой радостью, с особым удовлетворением констатировать, что исключительное внимание самых широких кругов советской общественности окружало все пути нашего съезда. Мы должны констатировать одновременно с этим и совершенно исключительный интерес со стороны научных кругов, которые принимали участие в нашей общей деловой работе.

Перед нами в сущности прошла вся химия в отдельных ее разветвлениях. Мы проникли в глубочайшие основы строения атома и его электронных оболочек, знакомились с законами величин радиусов и объемов ионов, атомов, молекул; мы видели замечательное внедрение математических представлений в понимание химических соединений, а сложные комплексы и растворы вводили нас в совершенно новые химические, электростатические и энергетические представления современной химии. Перед нами прошла широкая картина современного роста химической мысли. Мы могли здесь слышать доклады наших крупнейших советских ученых, могли среди нас приветствовать представителей иностранных государств, которые сделали ряд исключительно интересных сообщений, и мы должны выразить уверенность, что этот съезд послужит могучим фактором развития химической науки, фактором единения советских и иностранных химиков на благо всего человечества.

В сущности, многочисленные нити связывают основы научной химии с новыми путями нашей химической промышленности. Эти нити, как лучи, пронизывают и проникают во все области современной химической мысли, во все отдельные ветви научных исканий и подчиняют себе различные отрасли научных дисциплин от глубочайших отвлеченных теорий до их практических приложений. Мы знаем, что эти нити повседневно связывают научную мысль с практической работою, и знаем, что та пропасть, которая в дни Дмитрия Ивановича разделяла промышленность и науку, растворяется сейчас в единой великой струе великой стройки, в которой сливаются воедино и техническая мысль и физический труд. Мы переходим на новые пути и громадная ответственность ложится на нас в эти исключительные дни; вокруг нас в нашей стране растет крупнейшая химическая промышленность, растут крупные научно-исследовательские институты, растут молодые кадры: осуществляются заветные мечты Менделеева; они

воплощаются не только в области химической промышленности, но они воплощаются во всем росте химической науки и химического хозяйства. И, я думаю, мы должны это понимать, мы должны понимать ту ответственность, которая ложится на нас в эти исторические годы; мы должны проявить всю энергию, чтобы быть достойными того пути, который был намечен Дмитрием Ивановичем. Мы должны смело усиливать свою творческую мысль, расширять свою творческую работу, должны дерзать в общем единении науки и труда, чтобы быть достойными продолжателями великих химических идей Дмитрия Ивановича.

Объявляю юбилейный Менделеевский съезд закрытым.

DISCOURS FINAL PRONONCÉ PAR L'ACADÉMICIEN A. E. FERSMAN

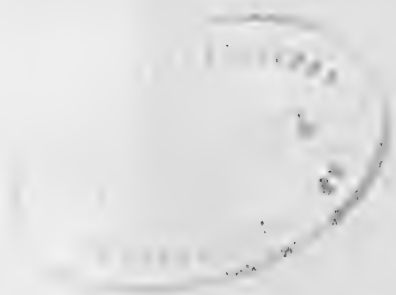
Notre travail est achevé. Nous devons constater avec une joie et une satisfaction toutes particulières, que l'attention exceptionnelle des nombreux milieux de l'opinion publique soviétique suivait toutes les étapes de notre congrès. Et nous devons en même temps constater l'intérêt tout-à-fait exceptionnel que nous montraient les milieux des savants qui prenaient part à notre oeuvre commune.

Toute la chimie a, pour ainsi dire, passé devant nous, représentée par ses embranchements. Nous avons pénétré les principes les plus fondamentaux de la structure de l'atome et de ses enveloppes électroniques; nous apprenions à connaître les lois des rayons et des volumes ioniques, atomiques et moléculaires; nous étions témoins de la brillante irruption des idées mathématiques dans la conception des combinaisons chimiques, tandis que les complexes et les solutions nous introduisaient, à leur tour, dans le domaine des idées toutes neuves énergetiques et électrostatiques de la chimie moderne. À nos yeux s'est déroulé le tableau grandiose du développement contemporain de la pensée chimique. Il nous a été donné d'entendre ici les rapports de nos importants savants soviétiques, nous avons pu acclamer les représentants des puissances étrangères qui ont fait une série des conférences d'un intérêt exceptionnel et nous croyons fermement que le présent congrès servira d'un puissant facteur de développement de la chimie, de l'alliance des chimistes soviétiques avec leurs confrères étrangers au nom de la prospérité de l'humanité toute entière.

Des nombreux fils rattachent les principes de la chimie scientifique aux voies nouvelles de notre industrie chimique. Pareils aux rayons de soleil ces fils pénètrent tous les domaines de la pensée chimique moderne, toutes les branches isolées des recherches scientifiques et s'assujetissent des nombreux domaines de l'actualité scientifique, à partir des théories abstraites les plus profondes jusqu'à leur applications pratiques. Nous savons que ces fils avec chaque jour rattachent la pensée scientifique au travail pratique et que l'abîme qui, du temps de Dmitrij Ivanovič Mendeléev, séparait la science de l'industrie disparaît aujourd'hui dans un seul et immense courant d'une grande édification, dans laquelle s'unissent la pensée technique et le travail physique. Nous allons vers des nouvelles étapes et une très grande responsabilité nous incombe, dans ces jours extraordinaires; autour de nous, dans notre pays, se développe une très importante industrie chimique, s'édifient des grands instituts des recherches scientifiques, se développent nos jeunes cadres; les

rêves les plus chers de Mendeléev se réalisent. Ils se réalisent non seulement dans le domaine de l'industrie chimique, mais dans tout le développement de la science et de l'économie chimiques. Et je pense que nous devons le comprendre, comprendre quelle responsabilité nous incombe, à nous, qui vivons à cette époque historique; nous devons prodiguer toute notre énergie pour être dignes de la voie tracée par Dmitrij Ivanovič. Nous devons hardiment élargir notre pensée créatrice, notre travail créateur, nous devons tout oser dans l'union commune de la science et du travail pour continuer dignement le développement des idées chimiques classiques de Dmitrij Ivanovič.

J'annonce la clôture du Congrès jubilaire, consacré à la mémoire de D. I. Mendeléev.



06000140354